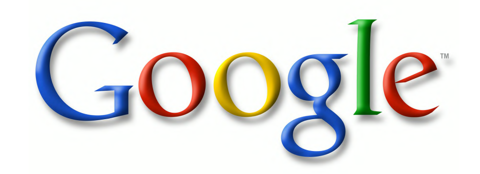
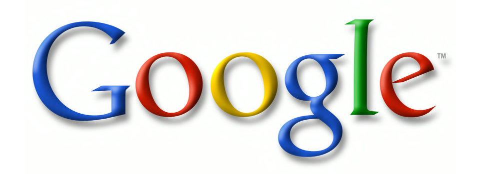
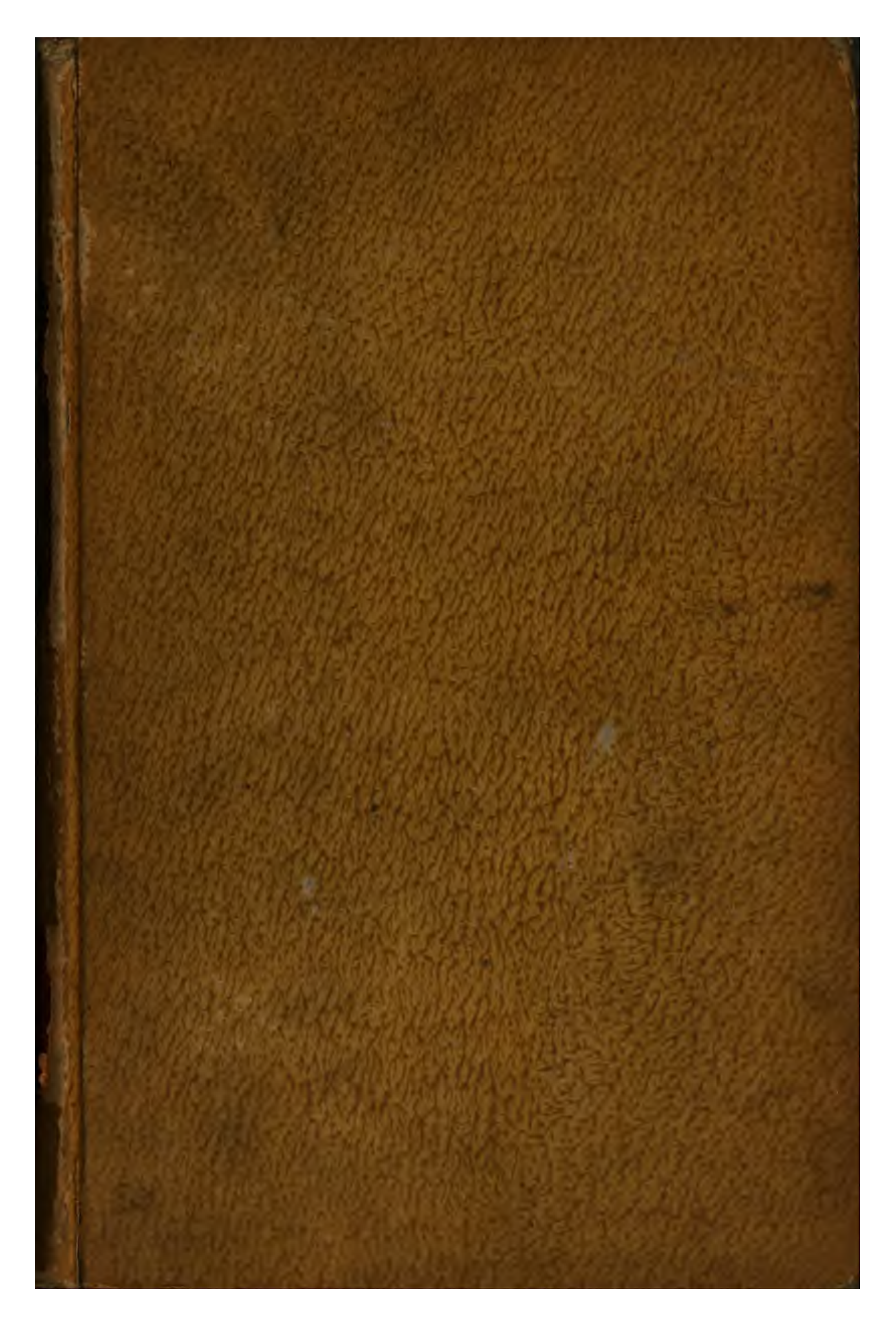
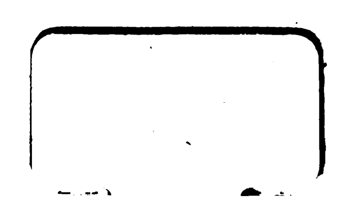







SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

C h e m i e ;

nach **Berzelius'** Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 13 März 1848.

Achtundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1849.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Seite

Allgemeine physikalisch-chemische Verhältnisse.

Ausdehnung von Flüssigkeiten 1
Grösste Dichtigkeit des Wassers 4
Krystallisationen auf trocknem Wege 4
Luft im Meerwasser 5
Verhältniss zwischen Atomgewicht, Krystallform und specifischem Gewicht 6
Chemisches Gleichgewicht 6
Katalyse 8
Ozon 9
Eigenthümlichkeit des Sauerstoffs von elektrischen Strömen 9
Reagens auf Ozon 10
Ansichten über Ozon 11
Wiederbildung von Wasser 12
Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser 13
Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und umgekehrt 15
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure 16
Salpeter – Schwefelsäure. Verhalten derselben zu Schwefel, Selen, Phosphor und Jod 17
Specifisches Gewicht des Schwefels 18
Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure 20
Destillation der Schwefelsäure 20
Gewinnung der Schwefelsäure beim Rösten von Kupfererzen 21
Schwefelsaures Stickoxyd 21
Pentathionige Säure 21
Pentathionsäure 24
Umsetzung der schwefligen Säure 26
Allotropie des Phosphors 27
Phosphamid 27
Künstlich dargestellte Diamanten 28
Diamant in hoher Temperatur 28
Bildung von Kohle auf nassem Wege 28
Bildung von Cyan. 29
Paracyan 29

Seite
Verhalten der Cyanüre beim Erhitzen 33
Bereitung der Cyanurensäure 34
Constitution der Cyanurensäure 34
Bereitung der chlorigen Säure 37
Dichtigkeit der Gase von flüchtigen Phosphorverbindungen 38
Phosphoracichlorid 39
Flüssiges Chlorcyan 40
Cyanhydrochlorür 41
Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Cyanquecksilber 42
Bromkohlenstoff 45
Ausziehen des Jods 46
Verunreinigung des Jods 47
Fluor 47
Kieselsäure 48
Kieselchlorsulfid 50
Atomgewicht des Magnesiums 51
Thonerde 52
Atomgewicht des Selens 52
Arsenige Säure 55
Jodarsenik 57
Reinigung des Antimons 57
Antimonoxyd 58
Antimonsäurehydrat 59
Atomgewicht des Chroms 59
Chromoxydulhydrat 61
Ueberchromsäure 62
Molybdänsesquioxydul 62
Niobium, Tantalum und Ilmenium 63
Titan 70
Unterscheidung der galvanischen Vergoldung von einer anderen 74
Goldoxyd 75
Geschmolzenes Iridium und Rhodium 76
Verbindungen des Iridiumsesquichlorids 76
Osmium 82
Ruthenium 83
Platin 83
Auflösung des Platinerzes 85
Palladium 86
Irisiren des Silbers 89
Verhalten der Quecksilberlösungen gegen Zink 90
Gewinnung des Kupfers im Grossen 91
Nickelhaltige Kupferproducte 91
Eisenoxydul 92
Kohlehaltiges Eisen 92
Arsenik, Phosphor u. s. w. im Eisen 94
Uran, Atomgewicht desselben 94
Salze. Constitution derselben 96
Nomenklatur der knallsauren Salze. 100
Hydrate 101

	Seite
Werden Chlormetalle von Wasser unverändert aufgelöst?	104
Doppelcyanüre	106
Schwefligsaure Salze	107
Wasserhaltige pentathionige Säure mit Basen	108
[a]Phosphorsaure Salze	111
[b]Phosphorsaure Salze	112
Bereitung der chlorsauren Salze	115
Borsaure Salze	115
Silicate	116
Wolframsaure Salze	117
Zersetzung des Jodkaliums durch Schwefelsäure	119
Cyankalium	120
Bereitung des Mellonkaliums	120
Bereitung des chromsauren Kali's	121
Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol	122
Bereitung der Soda	122
Selenigsaures Natron	123
Phosphorsaures Natron mit phosphorschwefligem Schwefelnatrium	123
Rhodanammonium	126
Salpetersaures Ammoniumoxyd	126
Salpetrigsaures Ammoniumoxyd	126
Wolframsaures Ammoniumoxyd	127
Schwefelsaure Kalkerde. Wassergehalt derselben	127
Härten derselben	127
Schwer schmelzbares Glas	128
Mörtel	128
Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren	129
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	130
Arseniksaure Ammoniak-Talkerde	130
Kobaltcyanid-Verbindungen	130
Kohlensaures Zinkoxyd	136
Selenigsaures Zinkoxyd	137
Schwefelsaures Kadmiumoxyd	138
Basisches Jodblei	138
Basisches schwefelsaures Bleioxyd	138
Bleioxydverbindungen mit Ammoniak	139
Phosphorsaures Bleioxyd	139
Phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei	140
Zinnchlorür	140
Zinnoxydulsalze	141
Salpetersaures Wismuthoxyd	142
Oxalsaures Wismuthoxyd	143
Basisches schwefelsaures Kupferoxyd	143
Salpetersaures Kupferoxyd	144
Verbindungen des Cyanquecksilbers	144
Löslichkeit des Chlorsilbers	147
Verbindungen des Platincyanürs	147
Doppelsalze von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak	154
Raewsky's Platinbase	158

		Seite
	Goldhaltiges Glas	160
	Chromsalze	161
	Chromoxydulsalze	161
	Antimonoxydsalze	164
Chemische Analyse.	Bestimmung des Stickstoffs	167
	Salpetersäure bei endriometrischen Versuchen	169
	Bestimmung der Salpetersäure	169
	Bestimmung des Schwefels in den niederen Säurestufen desselben	171
	Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen	171
	Trennung der Schwefligen Säure von Kohlensäure	172
	Bestimmung der Phosphorsäure	173
	Prüfung der Bicarbonate von Alkalien auf neutrales Salz	174
	Bestimmung des Arseniks in Ochern	174
	Quantitative Bestimmung des Arseniks	175
	Scheidung des Arseniks von Antimon	175
	Zersetzung metallsaurer Metalloxyde	176
	Bestimmung des Chroms	176
	Bestimmung des Goldes	177
	Bestimmung des Kupfers	177
	Scheidung des Zinns von Antimon	178
	Scheidung von Nickel und Kobalt	179
	Scheidung des Mangans von Kobalt	179
	Ozon ein Reagens auf Mangansalze	180
	Prüfung der Pottasche auf Soda	180
	Analyse der schwefelsauren Thonerde für Fabrikanten	181
	Bestimmung der Asche	182
Instrumente.	Alexanders Hydrometer	182
	Hare's Knallgas-Gebläse	183
	Wallmark's Goniometer	183
	Wallmark's Gasometer	185
	Warren de la Rue's Kugelapparat zum Absorbiren von Ammoniak	188
	Regnault's und Reiset's Eudiometer	188
	Poumarede's Apparat	188

Pflanzenchemie.

Vegetation.	Versuche von Persoz	189
	Versuche von Polsdorff	190
	Nothwendigkeit einer geeigneten Form des Mineraldüngers	194
	Eine nicht bemerkte Quelle für den Stickstoff	196
	Vegetation der Ackerwicke	197
	Versuche mit Mineraldünger	199
	Thonerde in Pflanzen	199
	Schwefel- und Phosphorgehalt der Pflanzen	199
Substitutions-Ideen	von Laurent	200
Pflanzensäuren.	Bereitung der Benzoesäure	203
	Benzoesaures Kali mit Chlor	204
	Chrysamminsäure	206
	Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze	207
	Bromaxaform	209

	Seite
Bei der Destillation der Citronensäure wird Aceton gebildet	211
Verhalten des Broms gegen itaconsaures und citraconsaures Kali	211
Bromotriconsäure	212
Bromnitonsäure	216
Bereitung der Formylsäure	219
Gerbsäure	220
Gerbsaures Eisenoxyd	221
Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure	224
Metamorphose der Caffeegerbsäure	225
Viridinsäure	226
Gerbsäuren in Thea Bohea	226
Boheasäure	227
Bereitung der Valeriansäure	228
Valeriansaures Zinkoxyd	232
Valeriansaures Eisenoxyd	232
Zersetzung des valerians. Kali durch den elektrischen Strom	233
Wassergehalt der tartrylsauren Salze	234
Tartrylsaures Wismuthoxyd-Kali	235
Brenzweinsäure und Salze derselben	238
Schleimsäure und ihre Salze	249
Pelouze's Reaction auf milchsaure Salze taugt nicht	254
Bereitung der Milchsäure	254
Salze derselben	256
Bereitung der Buttersäure	265
Butteressigsäure	266
Metacetonsäure bei der Fäulniss gebildet	270
Umsetzung des Cyanäthyls durch Kali zu Metacetonsäure	270
Propionsäure	272
Opiansäure	273
Lavendelsäure	274
Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniumoxydsalze von organischen Säuren und deren Amide	274
Ansichten über ihre Zusammensetzung	280 *Pflanzenbasen.*
Morphin	282
Piperin	282
Strychnin	283
Chinin	284
Cinchonin	284
Chinoidin	285
Chinidin	287
Corydalin	288
Thein	291
Theobromin	294
Harmin	296
Hydrocyanharmalin	302
Nikotin	307
Anilin	309
Neue Basen, gebildet auf Kosten von Anilin	309
Melanilin	310

		Seite
	Leukolin	311
	Base in der Schiessbaumwolle	312
	Lophin	312
	Pikryl, Kripin	313
	Phosphorhaltiges Alkali	313
	Cuminamid	315
	Cumonitril	316
	Nitrobenzamid	317
	Chlorbenzamid	318
	Naphtalidin-Carbamid	319
	Schwefelnaphtalidin-Carbamid	320
	Mikroscopische Reaction auf Pflanzenbasen	321
	Einwirkung des Wasserstoffsulfids auf Hydramide	321
	Thiocinnol und Thionisiol	322
	Thiofurfol	322
Indifferente Körper.	Stärke in polarisirtem Lichte	323
	Verhalten der Stärkearten gegen kaustisches Alkali	323
	Inulin	324
	Unterscheidung des Rohrzuckersyrups von Stärkezucker-syrup	325
	Traubenzucker, Glycose	327
	Bereitung des Mannazuckers	328
	Lakritzzucker. Glycyrrhizin	328
	Pektin	331. 334
	Pektas	333
	Pektos	334
	Parapektin	334
	Metapektin	335
	Pektosinsäure	335
	Pektinsäure	335
	Pyropektinsäure	336
	Parapektinsäure	336
	Lignin	340
	Gallertartiger Stoff in Holz	341
	Unterscheidung der Baumwolle von Leinen	342
	Lignin-Schiesspulver	342
	Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf Milchzucker	360
	Nitromannit	360
	Nitroglycerin	361
	Nitroglycyrrhizin	361
	Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf verschiedene Körper	361
	Auf spirsaures Methyloxyd	362
	Auf Anisinsäure	363
	Auf Benzoesäure	363
	Auf Cuminsäure	363
	Auf Spirsäure	363
	Auf Benzoen	363
	Auf Oenol	364
	Auf Cumen	364
	Cumin und Nitrocumin	365

	Seite	
Cocinsäure	365	*Fette.*
Cocinon	367	
Säure des Ricinusöls	367	
Palmin und Palminsäure	372	
Behensäure	374	
Oenanthsäure. Sitinsäure	374	
Aboleinsäure	375	
Altes Wachs	375	
Ceranthinsäure	375	
Einwirkung des Schwefels auf Oele	376	
Ausbeute und specifische Gewichte einiger flüchtigen Oele	380	*Flüchtige Oele.*
Terpenthinöl mit Salpetersäure	381	
Terephtalsäure	381	
Terebenzsäure	383	
Terechrysinsäure	384	
Verhalten der Salpetersäure zu Cymol	386	
Toluylsäure	387	
Nitrotoluylsäure	390	
Cumol mit Salpetersäure	394	
Wermuthöl	384	
Pichurintalgsäure	395	
Oel im Mehl	398	
Thymianöl	398	
Tolubalsam	400	*Harze.*
Bildungsweise der Harze	401	
Gutta Percha		
Farbstoffe in der Anchusa tinctoria	406	*Farbstoffe.*
Anchusin	407	
Alkannaroth	407	
Alkannagrün	407	
Farbstoff des Sandelholzes	408	
Harmalaroth	409	
Orlean in mehreren Pflanzen	410	
Farbstoffe in gewissen Pflanzen	410	
Zerstörung der Farbstoffe durch rothes Blutlaugensalz und Kali	411	
Hesperidin	411	*Eigenthümliche Pflanzenstoffe.*
Stoffe in Anacardium occidentale	412	
Anacardsäure	413	
Cardol	418	
Cannabin	422	
Gratiolin	422	
Digitalin	422	
Gentianin	424	
Nitrogentianin	428	
Lactucarium	420	
Lactucon	431	
Lactucin	433	
Lactucasäure	433	
Tabaksäure existirt nicht	434	
Santonin	434	

Seite

Myronsäure des Senfs in Frage gestellt 442

Producte der Weingährung. Wasserfreier Alkohol 442

Saures schwefelsaures Aethyloxyd 443

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures und salpetersaures Aethyloxyd 444

Einwirkung des Jods auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat u. s. w. 444

Aethyloxy-Sulfocarbonat 445

Methylsuperoxy-Sulfocarbonat 446

Amylsuperoxy-Sulfocarbonat 447

Amyloxy-Sulfocarbonat 447

Saures Aethyloxy-Sulfophosphat 447

Selenwasserstoff mit Selenäthyl 448

Elaylchlorür 449

Einwirkung des Chlors auf Holzalkohol 450

Acetone trichlorée 452

Chloromesitate de Methylene 453

Acetone quadrichloré 454

Einwirkung des Chlors auf Methyloxydverbindungen 455

Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure 455

Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat 457

Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat 458

Isomerische Modification von Kohlenaci-Chlorid 460

Amylverbindungen 461

Amyloxyd 462

Amylchlorür 464

Acetal 465

Fermentoleum Salviae pratensis 468

Gährung und Fäulniss 469

Oenanthol 473

Nitrochlorphanolsäure 476

Butyronsalpetersäure 477

Butyronitril 478

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Körper 478

Analysen von Pflanzen und Aschen derselben 479

Thierchemie.

Verhalten der Nahrungsstoffe zum thierischen Körper 482

Befeuchten der Nahrungsstoffe 484

Salzen der Nahrungsstoffe 484

Kohlensaures Ammoniak in Futter 485

Alkohol als Nahrungsstoff 485

Proteinartige Körper 485

Albumin im Fleisch von Fischen und Hühnern 490

Art des Vorkommens von Phosphor in organischen Verbindungen 491

Einwirkung der chlorigen Säure auf Protein und Leim 492

Specifisches Gewicht von Thierstoffen 492

Epithelium der Schleimhaut 493

Kohlensaures Ammoniak in der ausgeathmeten Luft 493

	Seite	
Kohlensäure im Blute	493	
Verhalten des Bluts gegen gewisse Reagentien	494	
Blut nach dem Einathmen von Aether	497	
Asche von Hühnerblut	497	
Krystallisirte Galle	497	*Galle.*
Farbstoffe der Galle	498	
Gallensteine	500	
Schweinegalle	502	
Hycholinsäure	505	
Verdauungs-Process	507	
Reactionen auf Menschenharn	508	*Harn.*
Bestimmung der Harnsäure	509	
Bestimmung des Harnstoffs	509	
Kreatin im Harn	511	
Erhitzung des salpetersauren Harnstoffs und des Harnstoffs für sich	511	
Biuret	511	
Schwefelgehalt im Harn	512	
Harn von Kälbern und Schafen	513	
Bereitung der Hippursäure	513	
Blauer Harn. Cyanuren	514	
Zuckerbildung im thierischen Organismus	514	
In Wasser lösliche Bestandtheile desselben	516	*Fleisch.*
Kreatin	515	
Kreatinin	518	
Kreatin und Kreatinin im Harn	521	
Sarkosin	523	
Inosinsäure	526	
Kreatinin	528	
Milchsäure im Fleisch	529	
Tyrosin	530	
Bebrüten des Eis	530	
Eigelb	532	
Zucker im Eiweiss	533	
Harnstein eines Ochsens	533	*Krankheits-*
Harnstein von Menschen	534	*Producte.*
Diabetes	534	
Fettgehalt der Lungen	534	
Vivianit-Bildung im thierischen Organismus	535	
Cochenille. Carminsäure	536	
Nitrococcussäure	538	
Federn der Vögel	544	
Gerben der Häute	544	
Producte der Fäulniss des Caseins	545	
Zersetzungsproducte von Casein u. s. w.	547	
Aldehyd der Metacetonsäure	548	
Aldehyd der Buttersäure	549	

Unorganische Chemie.

Allgemeine physicalisch-chemische Verhältnisse. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Pierre [1]) hat die Ausdehnung untersucht, welche die folgenden Chlorüre, Bromüre und Jodüre durch Wärme erleiden:

		Siedepunkt.	Spec. Gewicht.
Phosphorsuperchlorür	(PCl^3)	+ 78°,34	1,61616 bei 0°
Phosphorsuperbromür	(PBr^3)	175°,3	2,92489 —
Arseniksuperchlorür	($AsCl^3$)	133°,81	2,20495 —
Zinnchlorid	($SnCl^2$)	115°,4	2,26712 —
Titanchlorid	($TiCl^2$)	136°	1,76088 bei + 4°
Chlorsilicium	($SiCl^3$)	59°	1,52371
Bromsilicium †)	($SiBr^3$)	153°,36	2,8128 —
Brom	(Br)	63°	3,18718 bei 0°,

Aethylchlorür (C^4H^5Cl), Aethylbromür (C^4H^5Br), Aethyljodür (C^4H^5J), Methylbromür (C^2H^3Br), Methyljodür (C^2H^3J), Elaylchlorür (C^2H^2Cl) und Elaylbromür (C^2H^2Br), und er ist dabei zu folgenden Schlüssen gekommen:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 5.

†) Das Bromsilicium erstarrt zwischen — 12 und 13° zu einer schuppigen, weissen, undurchsichtigen, perlmutterähnlichen Masse, und bei diesem Erstarren zieht es sich wenigstens um 8 Procent von seinem Volumen im flüssigen Zustande zusammen.

1. Im Allgemeinen sind zwei Flüssigkeiten, welche aus einem gemeinschaftlichen Element mit anderen isomorphen Elementen zusammengesetzt sind, in Betreff der Contraction, welche nach den Temperaturen, wobei sie sieden, berechnet wird, sehr verschiedenen Gesetzen unterworfen, oder gleiche Volumina von analogen Flüssigkeiten bleiben sich bei einerlei Temperatur-Abstand von ihrem Siedepunkte nicht gleich.

2. Der Contractions-Unterschied nimmt ab und zwar stets in derselben Richtung für jede besondere Flüssigkeits-Gruppe, je nachdem man sich von den Siede-Temperaturen entfernt.

3. Dieser Unterschied ist zuweilen sehr bedeutend, wie dieses z. B. mit der Gruppe der Fall ist, welche von Chlorsilicium und Bromsilicium ausgemacht wird, wo dieser Unterschied bis zur Hälfte von der Contraction der einen Flüssigkeit hinaufgeht.

Im Uebrigen konnten noch keine allgemeine einfachere Verhältnisse zwischen der Ausdehnung von Flüssigkeiten und deren anderen charakteristischeren physicalischen Eigenschaften entdeckt werden, für welchen Endzweck es auch erforderlich gewesen seyn würde, eine grössere Anzahl dieser Flüssigkeiten zu untersuchen.

Aehnliche Versuche mit einer Reihe von Körpern sind von H. Kopp [1]) angestellt worden, welcher dabei seine Experimente ganz der strengen Kritik unterworfen hat, die den wahren Forscher auszeichnen. Ich glaube nicht hier in einen genaueren Bericht über das, was die Ausdehnung betrifft, eingehen zu müssen, sondern ich verweise in dieser Beziehung auf die Abhandlung, indem ich nur bemerke, dass er

1) Poggend. Ann. LXX, 1 und 233.

zunächst die Zusammensetzung aller der angewandten Stoffe durch Elementar-Analysen bestimmte, wobei häufig die Resultate seiner Versuche mit den berechneten Formeln eine grössere Uebereinstimmung erreichten, wie die seiner Vorgänger, und dass er darauf auch nach einer genaueren Methode den Siedepunkt und das specifische Gewicht derselben Stoffe, den ersteren reducirt zu 760 M. M. Barom. Höhe und das letztere auf 0°, untersuchte, wovon in der folgenden Uebersicht die Resultate zu ersehen sind:

	Siedepunkt.	Spec. Gewicht
Holzalkohol ($C^2H^4O^2$) +	65°,5	0,81796
Weinalkohol ($C^4H^6O^2$)	78°,4	0,80950
Amylalkohol ($C^{10}H^{12}O^2$)	131°,1	0,82530
Aethyloxyd (C^4H^5O)	34°,9	0,73658
Aldehyd ($C^4H^4O^2$)	20°,8	0,80092
Oenylalkohol ($C^6H^6O^2$ = Aceton)	56°,3	0,81440
Benzin ($C^{12}H^6$ = Benzol)	80°,4	0,89911
Formylsäure ($C^2H^2O^4$ = Ameisensäure	105°,3	1,22270
Acetylsäure ($C^4H^4O^4$ = Essigsäure	117°,3	1,08005
Buttersäure ($C^8H^8O^4$)	157°,0	0,98862
Formylsaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^2HO^3$)	33°,4	0,99840
Formylsaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^2HO^3$)	54°,9	0,94474
Acetylsaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^4H^3O^3$)	56°,3	0,95620
Acetylsaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^4H^3O^3$)	74°,3	0,91046
Buttersaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^8H^7O^3$)	95°,9	0,92098
Buttersaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^8H^7O^3$)	114,8	0,90412
Valeriansaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^{10}H^9O^3$)	116°,2	0,901525

Die allgemeinen Schlüsse, welche aus den angestellten Untersuchungen gezogen werden können, sind von **Kopp** noch nicht aufgestellt worden, aber er hat versprochen, dieses in Zukunft zu thun, so dass ich in einem der nächsten Jahresberichte Gelegenheit er-

halten dürfte, auf diese wichtige Arbeit wieder zurückzukommen.

Grösste Dichtigkeit des Wassers.

Joule und Playfair [1]) haben Versuche angestellt, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Wasser die grösste Dichtigkeit hat, und sie haben diese bei 3°,945 gefunden, welcher Temperaturgrad mit dem von Hallström gefundenen übereinstimmt, nämlich mit 3°,90 + 0,04.

Krystallisationen auf trocknem Wege.

Ebelmen [2]) hat eine Reihe von krystallisirten Verbindungen hervorgebracht, dadurch, dass er abgewogene Quantitäten von 1 Theil der Stoffe mit Borsäure, Borax, Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien zusammenschmolz. Auf diese Weise bekam er durch Schmelzen mit Borsäure sehr regelmässige Spinell-Krystalle, welche durch einen geringen Zusatz von Chromoxyd oder Kobaltoxydul eine Rosa- oder blaue Farbe erhielten, und wovon die ersteren 3,548 und die letzteren 3,542 specif. Gewicht hatten, was also auch mit dem des natürlichen Spinells übereinstimmt, welches zwischen 3,523 und 3,585 gefunden worden ist. Die künstlich hervorgebrachten Krystalle ritzen Quarz, gleichwie die natürlichen. Durch Analyse fand er die künstlichen Krystalle vollkommen eben so zusammengesetzt, wie die natürlichen und ausserdem völlig frei von jeder Spur Borsäure. — In ähnlicher Art stellte er künstlichen Cymophan dar, durch Schmelzen abgewogener Quantitäten von Thonerde und Beryllerde mit Borsäure, und er fand sowohl die Krystallform als auch das specif. Gewicht desselben vollkommen mit denen des natürlichen übereinstimmend. Der künstliche hatte nämlich 3,728 specif.

---

1) Phil. Mag. Ser. III, XXX, 41. Poggend. Ann. LXXI, 574

2) Comptes rendus, XXV, 661.

Gewicht, während das des natürlichen nach Awdejew 3,733 ist. — Ausserdem hat Ebelmen im regulären System krystallisirende Verbindungen zwischen Thonerde, als elektronegativem Bestandtheil, und Baryterde, Kalkerde, Talkerde, Ceroxydul, Eisenoxydul und Kobaltoxydul, als electropositiven Bestandtheilen dargestellt, und er fand sie alle eben so hart, wie Spinell, so dass sie leicht Quarz ritzten.

Mit Chromoxyd hat er nicht nur die Verbindung $\dot{M}g\,\ddot{C}r$ hervorgebracht, sondern er hat auch dadurch, dass er in dieser Verbindung die Talkerde oder das Chromoxyd durch die damit isomorphen Basen: Eisenoxyd und Thonerde substituirte, alle die in der Zusammensetzung verschiedenen Varietäten von Chromeisen erhalten, welche in der Mineralogie bekannt sind.

Durch Schmelzen von Thonerde mit Borax hat er endlich künstlich krystallisirten Corund dargestellt.

Luft im Meerwasser.

Levy [1]) hat die Luft in dem Meerwasser aus der Nachbarschaft von Caen analysirt. Das Wasser enthielt in einem Liter nach einer Mittelzahl 20 Cubic Centimeter Gas, von dem also in diesem Meerwasser nur eine halb so grosse Quantität enthalten zu seyn scheint, wie in dem fliessenden Wasser der Saine. Die Luft aus dem Meerwasser wurde Morgens und Abends analysirt und gemengt gefunden aus:

	Morgens.	Abends.	
Kohlensäuregas	3,4	2,9	C. C.
Sauerstoffgas	5,4	6,0	—
Stickgas	11,0	11,6	—

Indem Levy auf die Wichtigkeit der Untersuchung der Bestandtheile dieser Luft, wie sie in dem Wasser

1) Revue scientifique XXVII, 362.

auf einer weiteren Entfernung von dem festen Lande enthalten ist, in physiologischer und geologischer Beziehung aufmerksam macht, bemerkt er, dass das Meerwasser ausser jenen Gasen auch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff (vielleicht als Ammoniumsulfhydrat) enthalte, wovon er in 1 Liter des Wassers des Morgens 0,30 und am Abend bis zu 0,32 Cub. Centim. gefunden habe, dass aber dieser Gehalt sehr variire, je nachdem in dem zur Analyse verwandten Wasser eine grössere oder geringere Menge von Seegewächsen oder Muscheln vorhanden gewesen wäre.

Verhältniss zwischen Atomgewicht, Krystallform, und specifischem Gewicht.

Ueber das Verhältniss, welches zwischen dem Atomgewicht, der Krystallform und dem specif. Gewicht der Körper stattfindet, sind einige Speculationen von Filhol[1]) veröffentlicht worden, die sich allerdings einem Theil nach auf seine eignen, hauptsächlich aber auf Beobachtungen von Anderen stützen. Da die Arbeit noch nicht beendet worden ist, und da der bis jetzt publicirte Theil fast ausschliesslich eine Art von Prüfung der Schlüsse umfasst, welche von seinen Vorgängern in dieser Beziehung aufgestellt worden sind, ohne dass von ihm selbst schon positive Resultate vorgelegt werden, so glaube ich auf diese Arbeit nur hinweisen zu müssen.

Chemisches Gleichgewicht.

Reinsch[2]) hat seine Ansichten über chemische Verwandtschaft und chemisches Gleichgewicht mitgetheilt. Er tadelt die häufig in chemischen Lehrbüchern vorkommenden Ausdrücke: Verwandtschaft, Wahlverwandtschaft und Affinität, indem er sie für absurd und für Erbstücke von unseren alchemischen

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 415.

2) Journ. für pract. Pharm. XV, 137.

Verfahren erklärt. Nach Darlegung der Bedeutungslosigkeit und der geringen Klarheit, worauf man häufig sowohl in diesen Ausdrücken als auch in mehreren von unseren Vorstellungen und Erklärungen stösst, geht er zu seiner eigenen Eintheilung der Elemente in active und passive über, wobei er sich denkt, dass sie ein Vereinigungsstreben zu einander besitzen im umgekehrten Verhältnisse, je nachdem sie in der activen oder passiven Reihe mit einem hohen Atomgewichte wirken.

Ohne die Bemühung zu verkennen, von allen Seiten her die Begriffe zu entwickeln, welche den Ausgangspunkt für alle Erklärungen in der chemischen Wissenschaft bilden, so glaube ich doch, dass der Verfasser hier nur neue Worte anstatt neue Thatsachen gegeben hat, und dass wir durch Mittheilung seiner Ansichten in der Erklärung von Phänomenen keine Fortschritte gemacht haben. Ueberzeugt ausserdem, dass nur Phänomene die für den Wissenschafter redenden Beweise sind, und dass wir in diesem Theil der Wissenschaft noch zu wenig Thatsachen gesammelt haben, um eine generellere Theorie aufbauen zu können, bin ich der Ansicht, dass wir noch lange numerische Werthe sammeln und in dem physikalisch-chemischen Theil der Wissenschaft forschen müssen, ehe wir sagen können, in den Besitz einer Statik, Dynamik und Phoronomie gekommen zu seyn. Ein in die Wissenschaft neu eintretendes Mitglied fasst ausserdem diese Fragen leichter auf, wenn man sie mit bekannten und im Gebrauch befindlichen Ausdrücken vorträgt, als wenn sie in neuen mitgetheilt werden, deren Bedeutung nicht scharf festgestellt worden ist und nur durch fortgesetzte Versuche aufgeklärt werden kann.

Katalyse.

Bekanntlich hat Berzelius vor mehreren Jahren das Vorhandenseyn einer eigenthümlichen Kraft hypothetisch aufgestellt, welche er *katalytische Kraft* nennt, und welche er als wirkend betrachtet, wenn ein Körper, ohne selbst eine Veränderung zu erfahren, doch auf andere Körper zersetzend einwirkt. Welchen Nutzen die Wissenschaft durch diese Hypothese schon gehabt hat, zeigt sich am besten dadurch, dass eine Menge von Beobachtungen, welche vorher isolirt da standen, nachher von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus studirt worden sind, wodurch es sich herausstellte, dass dem Anscheine nach ganz heterogene Erscheinungen in der That einerlei Grundursachen haben. Es sind jedoch mehrfach Einwürfe dagegen gemacht worden, welche sämmtlich, vorzüglich gegen die Katalyse als Kraft gerichtet, den Begriff der neu eingeführten Kraft aus der Wissenschaft zu entfernen suchten. Der Streit galt also hier, gleichwie es oft der Fall ist, mehr dem Worte als der Sache, und es ist die Frage aufgeworfen worden, ob man bei den Erklärungen sich der Worte *katalytische Phänomene*, anstatt *katalytische Kraft* bedient habe.

In dem verflossenen Jahre hat Playfair [1]) zu zeigen gesucht, dass eine grosse Anzahl von katalytischen Zersetzungen die Resultate von chemischer Wirksamkeit unter eigenthümlichen Bedingungen seyen, wobei er sich vorstellt, dass die in dem katalysirenden Körper vorhandenen einfachen Atome mit einer grösseren oder geringeren Tension begabt sind, und dass die katalytischen Phänomene entstehen, wenn die Atome des katalysirenden und des katalysirten Körpers in einerlei Richtung wirken. Man kann gerne

1) Memoires and Proceedings of the chemical Society, p. 348.

der eigenen Erklärung des Verfassers beitreten, „dass diese Theorie noch weit entfernt ist, bewiesen worden zu seyn, um so viel mehr, da wahrscheinlich der letzte Schritt, welchen wir in chemischen Forschungen zu nehmen haben, derjenige ist, welcher uns die Anordnung, Zusammenpaarung und die Tension eines jeden Atoms innerhalb der Materie kennen lehrt.

Ozon.

Wider die Bereitung des Ozons hat Osann[1]) angeführt, dass er so wohl reines als auch Schwefelsäure-haltiges Wasser mittelst einer starken Grove'schen Batterie zersetzt habe, ohne nachher in dem entwickelten Knallgas-Gemische irgend einen Geruch nach Ozon bemerkt zu haben. Als er Wasserstoffgas durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure entwickelte und dasselbe reinigte, indem er es der Reihe nach durch eine Lösung von Bleizucker, dann durch Kalilauge, derauf durch ausgeglühte Kohlen und endlich durch ein 1½ Fuss langes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leitete, so wurde dieses Gas ozonisirt, als er es mittelst einer Elektrisir-Maschine elektrisirte. Das Gas war jedoch so rein, dass 14,6 C. C. davon beim Verpuffen mit aus chlorsaurem Kali dargestelltem Sauerstoffgas nicht mehr als ⅕ C. C. Gas-Rückstand liessen.

Eigenthümlichkeit des Sauerstoffs von elektrischen Strömen.

In Bezug auf die von Kolbe gemachte Beobachtung, dass die von ihm entdeckte Kohlensuperchlorür-Dithionsäure, welche nicht durch die starken Oxydationsmittel: Chromsäure, Salpetersäure, Königswasser u. s. w. zerstört wird, sich doch vollkommen zersetzt, wenn man sie in einer concentrirten Wasserlösung der Einwirkung einer vierpaarigen Bunsen'schen elektrischen Batterie, mit Anwendung von zwei Pla-

1) Poggend. Ann. LXXI, 458.

tinblechen als Elektroden, aussetzt, wobei chlorsaures Kali, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff gebildet werden, hat derselbe [1]) nun folgende Eigenthümlichkeit an dem Sauerstoff beobachtet, welche durch den elektrischen Strom entwickelt wird. Zersetzt man eine neutrale Lösung von Chlorkalium durch einen elektrischen Strom, so wird sie sogleich alkalisch, indem sich unter Entwickelung von Chlor- und Wasserstoffgas chlorsaures Kali bildet. Dieses letzte Salz entsteht nicht durch Einwirkung des Chlors auf Kali, weil wenn man Schwefelsäure zur der Lösung setzt, sich zuerst chlorsaures und darauf überchlorsaures Kali bildet. — Wird eine concentrirte Lösung von Salmiak unter denselben Umständen zersetzt, so bildet sich Chlorstickstoff an dem positiven Pole. Cyankalium verwandelt sich in cyansaures Kali. Ein übercyansaures und ein fluorsaures Kali konnte auf diese Weise nicht hervorgebracht werden.

Reagens auf Ozon.

Schönbein [2]) hat gezeigt, dass Manganoxydulsalze, besonders schwefelsaures Manganoxydul, sehr empfindliche Reagentien auf Ozon sind. Schüttelt man eine ozonhaltige Luft mit der Lösung dieses Salzes, so schlägt sich aus dieser Mangansuperoxydhydrat in Gestalt von gelbbraunen Schuppen nieder, und taucht man Papier in eine solche Salzlösung, so schwärzt es sich sogleish beim Trocknen. Er hat darauf die Bereitung einer eigenthümlichen sympathetischen Tinte gegründet. Das Mangan wird auf dieselbe Weise, wie durch Ozon, auch durch Chlor und Brom oxydirt. Bleioxydhydrat und basische Bleisalze werden ebenfalls sowohl durch Ozon-haltige Luft als auch durch

1) Journ. für pract. Chem. XLI, 137.
2) Poggend. Ann. LXXII, 450. 462.

Chlor und Brom in Bleisuperoxyd verwandelt, wiewohl nicht eben so leicht, wie die Mangansalze. Es bleibt nun noch übrig, ein einfaches Mittel aufzufinden, um den Gehalt an Ozon in der atmosphärischen Luft quantitativ bestimmen zu können, da diese Modification des Sauerstoffs wahrscheinlich einen wichtigen Einfluss in physiologischer Hinsicht ausübt, je nachdem sie in grösserer oder geringerer Menge darin vorhanden ist. Durch Beachtung der Zeit, welche darauf hingeht, dass sich ein mit schwefelsaurem Manganoxydul getränktes Papier bis zu einem gewissen Grade schwärzt, kann man allerdings eine relative Kenntniss von dem Gehalt an Ozon bekommen. Schönbein glaubt bemerkt zu haben, dass Katharr und andere Krankheits-Verhältnisse mit dem Ozon-Gehalt in der Luft zunehmen.

Ansichten über Ozon.

Schönbein[1]) glaubt jedoch, dass das oxydirende Vermögen des Ozons nicht allein davon herrühren könne, dass es reiner Sauerstoff in einer anderen allotropischen Modification sei, sondern seiner Meinung nach ist in einem solchen Falle stets eine binäre Verbindung (bei der Zersetzung des Wassers durch einen galvanischen Strom: Wasserstoffsuperoxyd) zugegen. Von dieser Ansicht ausgehend, erklärt er die oxydirenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds, so wie der Superoxyde von Blei, Mangan, Silber, und der Salpetersäure als davon abhängig, dass die Hälfte des Sauerstoffs derselben in einen eigenthümlichen Zustand versetzt oder, wie er es nennt, oxylisirt worden ist, und er bezeichnet diesen Zustand in Formeln dadurch, dass er den oxylisirten Theil darin besonders durch $\overset{o}{O}$ repräsentirt, wie z. B. $HO\overset{o}{O}$, $PbO\overset{o}{O}$, $MnO\overset{o}{O}$,

1) Poggend. Ann. LXXI, 517.

$AgO\overset{o}{O}, NO^4 + HO\overset{o}{O}$. Im Zusammenhange damit hat er die Einwirkung des Chlors, Broms und Jods auf andere Körper in Ueberlegung gezogen, und er erkennt dabei eine grosse Uebereinstimmung mit der des Ozons, und in Folge dieser Ansicht scheint er sehr geneigt zu sein, für jene Salzbilder die ältere Theorie wieder anzunehmen und sie als *Oxylisationen* von bis jetzt noch nicht isolirten Radicalen anzunehmen, zusammengesetzt nach den Formeln $MoO\overset{o}{O}$, $BrO\overset{o}{O}$, $JO\overset{o}{O}$; woraus folgt, dass die Salzsäure eine Zusammensetzung nach der Formel $= MoO + HO$ haben würde, — alles sehr ähnlich den Ansichten, welche man vor 30 bis 40 Jahren darüber hatte.

Williamson [1]) hat ebenfalls eine vollständigere Geschichte des Ozons vorgelegt und eine Menge von den Schlüssen kritisch behandelt, welche Schönbein nach seinen Versuchen machen zu können geglaubt hat. Dabei hat er gezeigt, dass von dem verdienstvollen Entdecker des Ozons viele übereilte Hypothesen aufgestellt worden sind, welche keine genauere Prüfung aushalten, und über welche, da sie nicht zu den Fortschritten der Wissenschaft gehören, hier kein Bericht erstattet werden kann.

Wiederbildung von Wasser.

Jacobi [2]) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Wasser durch eine Stöhrer'sche magneto-elektrische Maschine zersetzt und die entwickelten Gase in dem dazu gehörigen Voltameter auffängt, sich das Gas in diesem allmälig vermindert und zuletzt fast ganz wieder verschwindet. Dieses Phänomen rührt davon her, dass die entwickelten

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXI, 13. Revue scientifique. XXX, 161.

2) Poggend. Ann. LXX, 105.

Gase von dem Wasser absorbirt und wieder zu Wasser verbunden werden in Folge der Einwirkung, welche die im Voltameter vorhandenen Platinstreifen auf das Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ausübte. Poggendorff[3]) hat diese Beobachtung bestätigt und dabei die Erfahrung gemacht, dass diese Wiederbildung des Wassers auch noch dann stattfinden kann, wenn Sauerstoffgas von den positiven Platinstreifen entwickelt wird. Soll der Versuch jedoch glücken, so muss das Platin vollkommen rein sein.

Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser.

Die Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser sind von Smith[4]) zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete sich eine starke Salpetersäure durch Destillation einer sehr gefärbten Säure von 1,500 specif. Gewicht mit ihrer halben Gewichtsmenge Schwefelsäure, wobei das zuerst übergehende $\frac{1}{7}$ abgenommen und das dann Folgende aufgefangen wurde. Die so erhaltene Säure besass 1,522 specif. Gewicht und war ebenfalls gefärbt. Aber sie wurde dadurch farblos erhalten, dass er sie längere Zeit bis zu $+ 76\frac{3}{8}^{0}$ erhitzte und dabei trockne Luft durch sie hindurch leitete. Nach dieser Entfärbung hatte sie 1,503 specif. Gewicht und sie zeigte beim Sättigen mit kohlensaurem Natron, bis das Liquidum auf Reactionspapiere neutral reagirte, einen Gehalt von 81,56 Proc. wasserfreier Salpetersäure, welche der Formel $2\overset{.....}{\bar{N}} + 3\dot{\bar{H}}$ entspricht, die 80 Proc. Säure und 20 Procent Wasser fordert. Sie fing nun an bei $87\frac{3}{8}^{0}$ zu sieden, worauf sich

1) Daselbst, LXX, 201.

2) Memoirs and Proceedings of the chemical Society p. 399. — Philos. Magaz. and Journ. of Science, XXI, 454.

der Siedepunkt allmälig erhöhte, bis er endlich bei $+ 121^{0}$ constant wurde. Die Säure, welche zuletzt in höherer Temperatur überging, enthielt nur 63,11 Proc. Säure; der für sich aufgesammelte flüchtigere Theil war, nachdem er ebenfalls entfärbt worden war, eine Säure von 1,516 specif. Gewicht bei $+ 15^{0},5$. Dieselbe kochte zwischen $+ 84^{0},4$ und $86^{0},6$ und sie gab bei einer neuen Rectification, wobei nur der flüchtigste Theil aufgesammelt wurde, eine Säure von 1,517 specif. Gewicht bei $+ 15^{0},5$ und von einem constanten Siedepunkte $= + 84^{0},4$. Durch Sättigung mit kohlensaurem Natron bis zur völligen Neutralität zeigte sie sich aus 84,74 Procent wasserfreier Salpetersäure und 15,26 Proc. Wasser zusammengesetzt, so dass die Zusammensetzung derselben der Formel $\overset{.....}{N} + \dot{H}$ entspricht, welche 85,71 Proc. Säure und 14,29 Proc. Wasser fordert. Mitscherlich gibt bekanntlich für die 1 Atom Wasser enthaltende Säure ein specif. Gewicht von 1,521 an. — Eine Salpetersäure mit 2 Atomen Wasser bereitete Smith dadurch, dass er eine stärkere Säure von bekannten Wassergehalt genau mit der noch erforderlichen Quantität Wasser vermischte. Das Gemische zeigte nun ein specif. Gewicht von 1,486 bei $+ 15^{0},5$. Aber da diese Säure keinen constanten Siedepunkt zeigte, sondern dieser sich bei der Destillation fortwährend erhöhte, nämlich von $+ 93\frac{1}{8}$ bis $+ 122^{0}$, wiewohl bei $+ 103\frac{1}{8}$ eine Art von Stillstand bemerkt wurde, so nimmt Smith die Existenz einer solchen wasserhaltigen Säure als sehr problematisch an, und er hält es für wahrscheinlich, dass sie nur ein Gemische sei. — Die schon früher bekannte Verbindung $= \overset{.....}{N} + 4\dot{H}$ hat nach Smith

ein specif. Gewicht von 1,424 bei + 15°,5. Sie fängt bei + 122° an zu sieden und ist bei + 126° schon einer geringen Zersetzung unterworfen. Wird eine noch schwächere Säure von 1,180 specif. Gewicht destillirt, so geht, wie auch schon bekannt ist, zuerst Wasser über, und zuletzt eine Säure von 1,412 specif. Gewicht, deren procentischer Gehalt an wasserfreier Säure sich um 1½ Procent von der unterscheidet, welche durch die Formel $\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H}$ ausgedrückt wird.

Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und umgekehrt.

Kuhlmann[1]) hat gezeigt, dass wenn man Zink in verdünnter Schwefelsäure, die man vorher mit ein wenig Salpeter versetzt hat, auflöst, sich die Entwickelung von Wasserstoffgas bedeutend vermindert, und dass der Stickstoff der ganzen Salpetersäure auf diese Weise in Ammoniumoxyd verwandelt werden kann, die mit der überflüssigen Schwefelsäure in Verbindung tritt. Wendet man Chlorwasserstoffsäure, anstatt Schwefelsäure an, so bildet sich aus demselben Grunde Chlorammonium in der Lösung. Die Bildung von Ammoniak findet auch statt, wenn man Zink in Salzsäure auflöst, welche vorher mit dem salpetersauren Salze von einem Metalloxyd versetzt worden ist, woraus Zink das Metall ausfällen kann; wenn man ferner Salpeter zu einer Lösung von Schwefelarsenik in kaustischem Kali setzt und die Lösung einer etwas höheren Temperatur aussetzt; wenn man Salpeter in einer Lösung von Schwefelkalium auflöst und die Lösung allmälig mit Schwefelsäure bis zum Ueberschuss versetzt; menn man ein Gemische von Eisenoxydulhydrat oder Zinnoxydulhydrat mit einer schwachen Lösung von Salpeter mehrere Tage lang

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 223.

in gelinder Wärme erhält; und endlich auch, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Antimonchlorur, die mit ein wenig Salpeter versetzt worden ist, einleitet. — Dagegen bildet sich Salpetersäure auf Kosten von Ammoniak, wenn man ein Gemisch von saurem chromsauren Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd und concentrirter Schwefelsäure destillirt; wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt; wenn concentrirte Schwefelsäure in der Wärme auf ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd oder Mennige und Schwefelammonium einwirkt, und wenn man Schwefelsäure auf ein Gemenge von Bariumsuperoxyd und schwefelsaurem Ammoniumoxyd einwirken lässt. Salpetrige Säure entwickelt sich, wenn man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhitzt, und ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickoxydgas wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und atmosphärischer Luft durch ein glühendes Porcellanrohr oder wenn man Ammoniakgas über ein Superoxyd, besonders Mangansuperoxyd, leitet.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure ist von Leconte[1]) studirt worden. Er fand, dass die Säure vollständig zersetzt wird unter Abscheidung von weichem gelben Schwefel, und dass ausser Untersalpetersäure und Stickoxyd, die sich im Anfange der wechselseitigen Einwirkung dieser Körper bilden, aber nachher auch zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit beitragen, sowohl Schwefelsäure als auch Ammoniak gebildet werden. Stickoxyd und Schwefelwasserstoff üben, wenn sie trocken sind, keinen Einfluss auf einander aus.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 180.

Salpeter-Schwefelsäure. Verhalten derselben zu Schwefel, Selen, Phosphor und Jod.

Das in den letzteren Jahren bei Chemikern in Gebrauch gekommene Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ist der Gegenstand einiger Untersuchungen von Schönbein[1]) gewesen, in Bezug auf das Verhalten desselben zu Schwefel, Selen, Phosphor und Jod. Schönbein, welcher diese Säure so zusammengesetzt annimmt, dass sie durch die Formel $2\dddot{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 3\dot{H}$ repräsentirt wird, hat bei seinen Versuchen ein Gemisch mit Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt und er hat gefunden, dass Schwefel, wenn man ihn damit behandelt, schweflige Säure entwickelt, dass aber die Quantität, welche davon gebildet wird, nicht höher steigt, als bis auf das Gewicht des Schwefels, woraus folgt, dass der *übrige Sch*wefel in eine andere Verbindung eingetreten ist, die wahrscheinlich Schwefelsäure ist, welche in dem Säure-Gemisch zurückbleibt. Setzt man mehr Schwefel hinzu, als aufgelöst werden kann, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen des Gemisches blau, welche Farbe aber nur wenig Bestand hat. Fein zertheiltes Selen löst sich in der Salpeter-*Schwefels*äure auf unter Bildung von seleniger Säure, und *Phos*phor wird aufgelöst unter Bildung von Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure. Setzt man Wasser zu der mit Schwefel, Selen oder Phosphor behandelten Salpeter-Schwefelsäure, so entwickelt sich Stickoxydgas. — Jod zeigte dagegen ein eigenthümliches Verhalten. Rührt man 3 Theile Jod in ein Gemenge von 8 Theilen der stärksten Salpetersäure und 28 Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, so löst sich alles, selbst in der Kälte, auf, ohne dass sich das Gemisch dabei erhitzt. Fährt man aber dann fort

---

1) Poggend. Ann. LXX, 87.

das Gemisch zu schütteln, so färbt es sich in 10—12 Minuten schwefelgelb, und überlässt man es dann einige Zeit sich selbst, so setzt sich allmälig ein gelblicher Körper ab, wobei die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Der gelbliche Körper färbt sich, wenn man ihn auf einem Uhrglase ausgebreitet dem Zutritt der Luft aussetzt, bald braun, aber er wird allmälig weiss, bis er sich zuletzt in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche Jodsäure und Schwefelsäure enthält. Uebergiesst man ihn mit Wasser, so scheidet sich Jod daraus ab, und die Lösung enthält dann die eben angeführten Säuren. beim Erhitzen entwickelt sich lebhaft Jod daraus. Von kalter Schwefelsäure wird er nicht bemerkbar aufgelöst, aber dieses findet statt, wenn man ihn damit erwärmt, und setzt man Schwefel, Selen, Phosphor oder ein von den gewöhnlichen Metallen zu dieser Lösung, so scheidet sich leicht Jod daraus ab. Schönbein glaubt nach diesen Reactions-Verhältnissen, dass der gelbe Körper von einer Verbindung der Schwefelsäure mit einer Oxydationsstufe von Jod, welche weniger Sauerstoff enthält als Jodsäure, ausgemacht werde.

Specifisches Gewicht des Schwefels.

Deville[1]) hat das specifische Gewicht des Schwefels in den verschiedenen Formen desselben geprüft. Drei schöne octaëdrische Krystalle von sicilianischem Schwefel zeigten 2,0684, 2,0691 und 2,0740 specifisches Gewicht, wovon das Mittel = 2,0705 ist. — Kleine, absatzförmig gebildete Octaëder von Guadeloupe hatten 2,0630, und gewöhnlicher unkrystallisirter sicilianischer Schwefel 2,0707 specifisches Gewicht. Unkrystallisirter Schwefel von Guadeloupe zeigte 2,0394,

1) Compt. rend. XXV, 857.

und aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel 2,0631 specif. Gewicht.

Geschmolzener und beim Erkalten prismatisch angeschossener Schwefel ist anfangs durchsichtig, aber er verliert allmälig diese Durchsichtigkeit, und er nimmt dabei sehr lange Zeit fortschreitend im specif. Gewichte zu. Gleich nach dem Anschiessen war das specifische Gewicht = 1,9578, nach 3 Stunden = 2,0022, nach 1 Tage darauf = 2,0055, nach 2 Tagen = 2,0131, nach 3 Tagen = 2,0192, nach 4 Tagen = 2,0307, nach 5 Tagen = 2,0348, nach einem Jahr darauf = 2,0453, und nach noch 2 Jahren und 7 Monaten = 2,0498. Eine über 7 Jahr alte Probe von einem auf diese Weise krystallisirten Schwefel hatte 2,0508 specifisches Gewicht.

Vom weichen Schwefel wurden zwei Arten mit gelber und rother Farbe untersucht und das specifische Gewicht derselben gefunden:

	Gelber.	Rother.
3 Stunden nach dem Schmelzen	1,9277	1,9191
Nach 1 Tage	1,9364	1,9414
„ 2 Tagen	1,9500	1,9599
„ 10 —	2,0092	2,0098
„ 20 —	2,0355	2,0257
„ 30 —	2,0459	2,0312
„ 2 Monaten	2,0472	2,0359
„ 11 Monaten	2,0613	2,0510

Diese Versuche welche durch die von Frankenheim [1]) zuerst gemachten Beobachtungen über die ungleichen allotropischen Zustände des Schwefels hervorgerufen worden sind, erweitern unsere Kenntnisse darüber sehr bedeutend, und in Betreff ihrer allge-

1) Berzelius' Jahresb. 1841, S. 8.

meinen Resultate, wiewohl nicht in den Zahlenwerthen, stimmen sie mit den von Scherer und Marchand[1]) über denselben Gegenstand ausgeführten Untersuchungen überein, ausweisend nämlich, dass jeder Schwefel ein Streben besitzt, allmälig das für den octaëdrischen Schwefel beobachtete höhere specifische Gewicht anzunehmen.

Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure.

Eine Bereitungsmethode der wasserfreien Schwefelsäure, die aber nur in theoretischer Beziehung von Interesse sein kann, ist von Barreswill[2]) angegeben worden. Man vermischt nämlich concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure und überlässt sie sich einige Zeit in Ruhe. Bei dem Vermischen findet eine geringe Temperatur-Erhöhung statt. Wird dann das Gemische destillirt, so geht wasserfreie Schwefelsäure über. — Die gemengten Säuren zerstören weder Papier noch Baumwolle, was bekanntlich mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure geschieht.

Destillation der Schwefelsäure.

Lembert[3]) glaubt, dass die Uebelstände bei der Destillation der Schwefelsäure von dem schlechten Wärme-Leitungs-Vermögen dieser Säure herrühren, und er empfiehlt daher, in die Retorte Stücke von Quarzit einzulegen, anstatt Platindrath, welcher häufig angewandt wird. Zu einem gleichen Endzweck kann man auch 150 — 200 Grammen schwefelsaures Kali oder Natron in 1 Kilogramm Säure auflösen, indem sie dadurch ebenfalls wärmeleitender gemacht wird. Am besten ist es beide Mittel zugleich anzuwenden. Der in der Retorte nach beendigter Destillation zurückbleibende Quarzit und das schwefelsaure Salz

1) Berzelius Jahresb. 1843, S. 54.
2) Comptes rend. XXV, 30.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 166.

können bei einer neuen Destillation der Schwefelsäure wieder angewandt werden.

Gewinnung der Schwefelsäure beim Rösten von Kupfererzen.

Bell[1]) hat auf ein Verfahren, um das schwefligsaure Gas, welches beim Rösten von Kupfererzen weggeht, in Schwefelsäure zu verwandeln, ein Patent genommen. Das Rösten des Erzes wird in einem Ofen ausgeführt, welcher aus 3 bis 4 Abtheilungen besteht, um die durchströmende Luft sehr reich an schwefligsaurem Gas zu bekommen. Von hier wird die Luft durch einen 200 Fuss langen Kanal in einen 10 bis 12 Fuss hohen Schachtofen geleitet, der mit dem Kupfererz gefüllt ist und dessen oberer Theil mit einer Bleikammer in Verbindung gesetzt ist, in welcher dann die Verwandlung des schwefligsauren Gases in Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise vor sich geht.

Schwefelsaures Stickoxyd.

Nach einer Angabe von Reinsch[2]) wird schwefelsaures Stickoxyd erhalten, wenn man 2 Theile Schwefel und 3 Theile Salpeter genau vermischt, das Gemenge auf einen Ziegelstein legt und dann eine grosse und angefeuchte Glasglocke darüber setzt. Die Glocke füllt sich bald mit rothen Dämpfen, welche die Wände mit eisähnlichen Krystallen von schwefelsaurem Stickoxyd beschlagen. Uebergiesst man diese Krystalle mit Wasser, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas, während wasserhaltige Schwefelsäure gebildet wird.

Pentathionige Säure.

Die von Wackenroder entdeckte Pentathionsäure, welche jetzt pentathionige Säure genannt werden muss (S. weiter unten), ist in einigen ihrer Verhältnisse von Le Noir[3]) und von Ludwig studirt

1) Repert. of pat. inv. — Archiv der Pharm. LI, 295.

2) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV, 387.

3) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 253.

worden. Auf die Arbeit des Letzteren werde ich weiter unten bei den Salzen wieder zurückkommen. Le Noir hat die Existenz dieser Säure bestätigt und gefunden, dass eine Lösung von schwefliger Säure, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zersetzt worden ist, bei + 50° — 60° bis zu einem specif. Gewicht von 1,3 verdunstet werden kann, ohne dass sich die darin neu gebildete Säure zersetzt, dass sich der Schwefel dabei leicht daraus absetzt und abfiltrirt werden kann. Diese Lösung in Wasser schmeckt sehr sauer, hat eine gelbliche Farbe und riecht schwach nach Knoblauch, welcher Geruch noch bemerkbarer wird, wenn man die Säure mit einem kohlensauren Salz sättigt, die Säure nimmt bei — 20° noch keine feste Form an. Beim Erhitzen bis zu + 80° zersetzt sie sich in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt wird pentathionigsaurer Baryt erhalten, dessen Lösung in Wasser jedoch nicht verdunstet werden kann, weder in der Wärme noch über Schwefelsäure im luftleeren Raume, ohne zersetzt zu werden. Das Barytsalz kann aber doch aus der Lösung niedergeschlagen werden, wenn man diese frisch bereitet mit starkem Alkohol vermischt, wodurch es sich in farblosen, seideglänzenden Prismen abscheidet, welche in der Flüssigkeit zu grösseren quadratisch-prismatischen Krystallen übergehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, und kann daraus durch Alkohol wieder abgeschieden werden. Als das auf diese Weise bereitete Barytsalz der Elementar-Analyse unterworfen wurde, zeigte es einen Gehalt an Kohlenstoff, welcher, da er als von einem in die Verbindung chemisch eingetretenen Gehalt an Alkohol abhängig betrachtet wurde, 2,93 Procent Alkohol entsprach. Im Uebrigen zeigte

das Salz eine Zusammensetzung, welche der Formel $\dot{B}a S^5 O^5 + 2\dot{H}$ entspricht, oder

	Gefunden	Berechnet
Ba	35,06	34,59
S	36,11	36,23
O	17,80	18,11
$\dot{H}$	8,10	8,14
Alkohol	2,93	2,93.

Wie es sich jedoch in der That mit der Richtigkeit der Annahme Le Noir's verhalten mag, dass der berechnete Alkoholgehalt mechanisch in der Verbindung enthalten sey, dürfte noch als unentschieden angesehen werden müssen, und zwar um so viel mehr, da Fordos und Gelis [1]) nachher angekündigt haben, dass alle Chlorverbindungen des Schwefels bei der Einwirkung von schwefliger Säure die Bildung derselben Verbindungen veranlassen, worin das Hauptproduct eine neue Verbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff ist, zusammengesetzt nach der Formel $S^5 O^5$, und dass das Barytsalz der neu gebildeten Säure mit Alkohol chemisch verbunden werden kann. Diese Chemiker haben, in Folge der ersten Angabe von Wackenroder, dass sein pentathionigsaurer Baryt in Alkohol und in Aether löslich sei, was jedoch durch Le Noir's Untersuchung berichtigt worden ist, zwar geglaubt, eine neue damit isomerische Säure entdeckt zu haben; aber als man die Formel ihres Barytsalzes, welche ebenfalls $= \dot{B}a S^5 O^5 + 2\dot{H}$ ist, verglich, so schien ihre Säure ganz dieselbe zu seyn, wie die von Wackenroder. Fordos und Gelis bemerken übrigens, dass ihre Säure weder durch Säuren zersetzt werde noch Jod absorbire; dass das Barytsalz mit 1 Atom Alkohol und mit 2 Ato-

1) Compt. rend. XXV, 623.

men Wasser verbunden werden kann, wovon die Verbindung mit dem ersteren weit besseren Bestand als die mit dem letzteren habe, indem diese leicht zersetzt werde. Ausserdem führen Fordos und Gelis an, dass ihr pentathionigsaurer Baryt leicht Schwefel verliere und dadurch übergehe zunächst in tetrathionsauren und darauf in trithionsauren Baryt. Zahlen-Angaben sind von Fordos und Gelis noch nicht mitgetheilt worden, und die von Berzelius [1]) aufgestellte Hypothese, dass diese Säure eine mit $\overset{\prime\prime\prime}{H}$ gepaarte Dithionsäure seyn könne, kann also durch Versuche weder in Abrede gestellt noch als bestätigt angesehen werden.

Pentathionsäure.

Plessy [2]) hat seine Untersuchungen über die wechselseitige Einwirkung von Chlorschwefel und schwefliger Säure in Berührung mit Wasser fortgesetzt. Dabei entstehen verschiedene Producte, je nachdem man Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid anwendet, oder je nachdem an schwefliger Säure ein Ueberschuss oder Mangel vorhanden ist. Wenn Schwefelchlorür im Ueberschuss die Einwirkung von schwefliger Säure erfährt, so bildet sich unter anderen Producten auch die von Fordos und Gelis angegebene Tetrathionsäure = S^4O^5, zugleich mit Langlois Trithionsäure = S^3O^5. Wird die Lösung des Barytsalzes von der ersteren Säure in der Wärme verdunstet, so geht es leicht in das Salz der letzteren Säure über, unter Abscheidung von Schwefel. Dasselbe findet statt, wenn man Schwefelchlorid mit überschüssiger schwefliger Säure behandelt.

Wird dagegen das Schwefelchlorid im Ueberschuss mit schwefliger Säure behandelt, so bildet sich ausser

1) Berzelius' Jahresbericht, 1848, S. 39.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 162.

den angeführten Säuren noch eine neue. Plessy behandelte 1500 Grammen von einem mit schwefligsaurem Gas völlig gesättigten Wasser mit 150 Grammen Schwefelchlorid in 2 Portionen, sättigte die Flüssigkeit nach beendigter Reaction mit kohlensaurem Bleioxyd und verdunstete die Flüssigkeit, nachdem die ungelösten Bleisalze abfiltrirt worden waren, im luftleeren Raume bei + 30° bis 40°. Die Säure wurde nach den schon früher [1]) von Plessy angegebenen Methoden gereinigt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und der dabei gebildete Niederschlag von der Lösung abfiltrirt. Die Lösung kann dann, ausser der Säure $S^4 O^5$, noch zwei andere Säuren enthalten; wird durch absoluten Alkohol, ausser den neuen Product, kein *Schwefel* niedergeschlagen, so muss das neue Product mit Wasser und darauf mit Alkohol behandelt werden, um das Salz von $S^4 O^5$ zu entfernen, worauf man ein Salz bekommt, welches vor dem Trocknen über Schwefelsäure beim Glühen 52,3 und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 54,3 Procent schwefelsauren Baryt gab. Dasselbe enthält die schon früher von *Plessy* entdeckte Säure $S^5 O^6$, welche er jedoch jetzt für ein Gemische von 2 Säuren erklärt.

Wird dagegen ein Schwefelniederschlag gebildet, so glückt es nicht immer, das vorhin angeführte Product hervorzubringen. In einem solchen Falle muss man sich Mühe geben, die Schwefelabscheidung hervorzurufen und zwar so reichlich wie möglich (auf welche Weise?), weil dabei eine Umsetzung stattfindet, welche Aehnlichkeit mit der hat, die bei dem tetrathionsauren Baryt stattfindet, wodurch ein neues Salz entsteht, welches nach dem Auflösen in Wasser

1) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 72.

und Wiederausfällen durch Alkohol beim Glühen vor dem Trocknen über Schwefelsäure 50,48 und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 52,53 Procent schwefelsauren Baryt zurücklässt. Bei der Analyse dieses letzteren Salzes bekam er folgende Resultate:

Schwefel	36,24
Baryt	34,48
Wasser und Sauerstoff	29,28
	100,00,

was der Formel $\dot{Ba}S^5O^7 + \dot{\dot{H}}$ entspricht. Das nicht über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält 1 Atom Wasser mehr. Die freie Säure wird erhalten, wenn man das Barytsalz genau durch Schwefelsäure zersetzt, und die Salze derselben mit anderen Basen durch genaue Zersetzung des Barytsalzes mit anderen schwefelsauren Salzen. Alle diese Salze sind leichtlöslich und sie verändern sich leicht in Berührung mit Luft und durch Erwärmen, wodurch sie zersetzt worden. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen diese Säure nicht, aber Salpetersäure zerstört sie dagegen leicht.

Plessy stellt ausserdem theoretisch die Existenz einer Säure $= S^6O^7$ auf, aber es ist ihm bis jetzt noch nicht geglückt, dieselbe zu isoliren oder im reinen Zustande an eine Basis zu binden.

Umsetzung der schwefligen Säure.

Jacquelin[1]) hat gezeigt, dass wenn sich schwefflige Säure allmälig auf Kosten der Luft in Wasser oxydirt, ausser Schwefelsäure auch Dithionsäure gebildet wird, dass aber auch diese letztere bei fortgesetzter Einwirkung der Luft in Schwefelsäure übergeht. Er hat ferner gezeigt, dass wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 110.

leitet, sich dithionige Säure bildet, was auch stattfindet, wenn man das schwefligsaure Gas in ein mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser einleitet, oder wenn man eine Lösung von Schwefelbarium mit schwefligsaurem Gas sättigt. Daraus folgt, dass schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht blos in Folge eines Strebens nach Bildung von Wasser sich einander zersetzen, sondern dass auch unterschweflige Säure dabei gebildet wird, welche in Folge ihres Strebens, mehr Schwefel aufzunehmen, die Ursache ist, dass sich eine solche Lösung langsam klärt.

Allotropie des Phosphors. Napoli[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass der gelbe halbdurchsichtige Phosphor diese Beschaffenheit nicht in Folge einer Verunreinigung besitzt, sondern *dass sie* von einem eigenthümlichen Molecular-Zustande abhängig ist, und dass er in diesem Zustande dadurch erhalten werden kann, dass man ihn in einem Glasrohr unter Wasser bei + 50° — + 53° geschmolzen erhält.

Phosphamid. Zur Bestätigung der Formel PO^2NH^3, welche Gerhardt für sein sogenanntes Phosphamid angegeben hat, und welche 1 Doppelatom Wasserstoff mehr voraussetzt, als aus Wöhler's und Liebig's Formel folgt, hat Gerhardt[2]) nun angegeben, dass es sich, wenn man es schwach mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, ohne die geringste Entwickelung von Gas auflöst, und dass, wenn man die Lösung verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd auskrystallisirt, während Phosphorsäure in der Lösung zurückbleibt.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 252.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 255.

Künstlich dargestellte Diamanten.

Cagniard-Latour[1]) hat seinen Irrthum bekannt, welchen er beging, als er vor mehreren Jahren angab, Diamanten auf künstlichem Wege hervorgebracht zu haben. Er fügt jedoch hinzu, dass er damals runde, durchsichtige und ungefärbte mikroskopische Blätter bekommen habe, deren Durchmesser nicht $\frac{1}{25}$ von einem Millimeter überstiegen hätte, und welche in so fern dem Diamant ähnlich waren, dass sie nicht durch Schmelzen mit kaustischem Kali angegriffen wurden, dass sie Glas ritzten und sich beim Glühen völlig verflüchtigten.

Diamant in hoher Temperatur

Als Jacquelin[2]) den Diamant der Hitze aussetzte, welche durch eine 100paarige Bunsensche Batterie hervorgebracht wird, wurde er halbgeschmolzen und in eine Coak- ähnliche Masse verwandelt. Vor dem Versuche hatte der Diamant 3,336 und nach demselben nur noch 2.6778 specifisches Gewicht. Vor dem Knallgas-Gebläse erweichte der Diamant nicht, aber er verflüchtigte sich allmälig.

Bildung von Kohle auf nassem Wege.

Göppert[3]) hat vegetabilische Stoffe unter Wasser einer Temperatur von + 65 — 75° ausgesetzt, und die dadurch herbeigeführten Einflüsse ein oder mehrere Jahre lang fortwirken lassen, und er hat dadurch ein Product bekommen, welches viele Aehnlichkeit mit Braunkohle hatte. Zu einem der Steinkohle ähnlichen Körper konnte er die zu den Versuchen angewandten vegetabilischen Stoffe nicht allein auf diese Weise verwandeln, aber dieses glückte doch, wenn er das Wasser mit einer höchst geringen Menge, $\frac{1}{96}$ Procent, schwefelsauren Eisenoxyduls vermischte. Diese Beobachtung kann in vielen Fällen

1) Compt. rend. XXV, 81.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 459.

3) Poggend. Ann. LXXII, 174.

zur Erklärung von geologischen Phänomenen von Wichtigkeit werden.

Bildung von Cyan.

Ueber die Bildung von Cyan hat Delbrück [1]) einige Untersuchungen ausgeführt. Er hat gefunden, dass sich dieser Körper in allen den Fällen bildet, wo Kohlenstoff und Stickstoff bei Gegenwart von einem Alkali auf einander einwirken, z. B. wenn man kohlensaures Kali, Zuckerkohle (selbst Graphit) und salpetersaures Ammoniak zusammen glüht; wenn man Stickoxydgas in der Glühhitze über Kalium leitet, welches vorher in Kohlenoxydgas geglüht worden ist; wenn man kohlensaures Ammoniak über glühendes Kalium leitet, so wie auch, wenn man ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium leitet. Bei Wiederholung der Versuche von Desfosses und Fownes, nämlich durch Glühen eines Gemenges von Zuckerkohle und kohlensaurem Kali in einen Strom von Stickgas wurde ebenfalls eine geringe Menge von Cyankalium erhalten.

Paracyan.

Gleichzeitig hat Delbrück einige Beobachtungen über das *Paracyan* gemacht. Beim Durchgehen aller Bereitungsmethoden des Paracyans bemerkt er, dass sie sämmtlich ein Product von ungleichen Eigenschaften und von ungleicher Zusammensetzung liefern. Durch Erhitzen von Cyanquecksilber wird ein reines Präparat erhalten, wenn das Quecksilbersalz rein und völlig getrocknet worden ist, denn wenn dies nicht der Fall ist, so kann man durch Waschen mit Wasser einen bedeutenden Theil ausziehen. Thaulow's Vermuthung, dass das beim Glühen vom Cyansilber weggehende Gas, welches er Carbazotgas nennt, eine dritte Modification von Cyan sei, fand Delbrück nicht bestätigt, weil es sich bei einer Vergleichung

1) Journ. für pract. Chemie, XLI, 161.

mit dem gewöhnlichen Cyangas in allen Beziehungen völlig damit übereinstimmend zeigte, und es nicht die abweichenden Eigenschaften, welche Thaulow davon anführt, heraus stellte. Ebenso hält Delbrück nicht die von Thaulow angegebene Zusammensetzung des Paracyansilbers = $Ag^2 C^2 N$ für richtig, weil Salpetersäure selbst in der Kälte eine bedeutende Quantität von Silber auszieht. Der ganze Gehalt an Silber wird nicht ohne vorhergehende Amalgamation mit Quecksilber durch Salpetersäure oder ohne Lösung des Paracyans in concentrirter Schwefelsäure und Wieder-Ausfällung mit Wasser ausgezogen. Liebig's Ansicht, dass das Paracyansilber, welches durch Glühen von Cyansilber erhalten wird, ein Gemenge von 1 Atom Mellonsilber und 2 Atomen Kohlenstoff sei, fand Delbrück nicht gerechtfertigt, weder durch die Untersuchung der daraus beim Erhitzen entwickelten Gase, noch im Allgemeinen dadurch, dass ein Rückstand von constanter Zusammensetzung hervorgebracht werden konnte. Dazu kommt noch, dsss bei einer directen Prüfung auf Mellon nichts von diesem Körper zu erkennen war. Das Paracyan, welches durch Einleiten vom Chlorgas in eine Lösung von Cyankalium erhalten wird, ist nicht rein, sondern es verhält sich von dem auf trocknem Wege bereiteten verschieden. Es löst sich einem Theil nach mit brauner Farbe in Wasser auf, und der dabei ungelöst gebliebene Theil löst sich gröstentheils beim Behandeln mit Salpetersäure auf, und er scheint dabei in Johnston's Paracyansäure über zu gehen. Dadurch ist es sehr ähnlich dem Paracyan welches durch Glühen von feuchtem Cyanquecksilber erhalten wird, und welches nach dem Auswaschen mit Wasser von einer Verbindung ausgemacht wird,

welche zufolge einer Analyse doppelt soviel Kohlenstoff als das Cyan enthält. Ein Paracyan, welches durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf eine Lösung von Cyankalium erhalten wurde, schien damit analog zu sein. Johnston's Paracyan, welches durch Erhitzen des Bodensatzes erhalten wurde, welcher in Blausäure gebildet wird, zeigte ebenfalls einen grösseren Gehalt an Kohlenstoff, als reines Paracyan, und Delbrück glaubt nach seinen Untersuchungen, dass reines Paracyan nur durch Erhitzen von Cyanquecksilber oder von Cyansilber erhalten werden könne.

Das aus Hg Cy oder aus Ag Cy bereitete Paracyan wird nicht im Mindesten von Salpetersäure angegriffen, was aber immer geschieht mit dem, welches nach anderen Methoden bereitet worden ist. Die Lösung des letzteren in Salpetersäure wird durch Wasser theilweise mit gelber Farbe aber vollständiger durch Salze von Blei und von Silber gefällt. Aber während Johnston in dem Silberniederschlage einen Gehalt von 52,2 Procent Silber fand und danach für sein Silbersalz die Formel $\dot{A}g\,C^8N^4O$ aufstellte, konnte Delbrück kein Silbersalz erhalten, welches mehr als 31,976 Procent Silber enthielt. Dadurch, dass er ein wenig Ammoniak zu der abfiltrirten Lösung setzte, bekam er ein Salz, welches nur 19,347 Procent Silber enthielt, und wurde die Lösung nach dem Ausfällen des letzteren Salzes mit Ammoniak basisch gemacht, so bildete sich ein Salz, worin sogar nur 3,069 Proc. Silber enthalten waren. Alle diese Umstände weisen aus, dass dieses unreine Paracyan ein Gemenge ist.

Reines Paracyan verwandelt sich beim Glühen in trocknem Kohlensäuregas in Cyan, welches sich verflüchtigt. Aber das Paracyan, welches aus Cyan-

quecksilber oder Cyansilber bereitet worden ist, lässt dabei immer einen Rückstand von Kohle zurück. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verflüchtigt sich alles Paracyan unter Bildung von Blausäure und Ammoniak, während Kohle zurückbleibt, wie dies aus folgendem Schema zu ersehen ist: $2 C^2 N + 4 H = C^2 N H + N H^3 + 2 C$. Dadurch wurde Delbrück zu einer Untersuchung veranlasst, ob der Stickstoff, welcher in Kohlen organischen Ursprungs enthalten ist, in Gestalt einer Paracyan-Verbindung enthalten sei. Er glühte eine Thierkohle in Wasserstoffgas, und dabei fand in der That die Bildung von Cyan statt. Wird reines Paracyan in Chlorgas geglüht, so bildet sich kein gasförmiges Chlorcyan, und wird das Product in eine abgekühlte Vorlage geführt, so setzt sich an den Wänden derselben ein weisser Körper ab, welcher keinen Geruch hat, sich in der Luft nicht verändert, der unverändert sublimirt werden kann und vom Wasser aufgelöst wird, ohne auf Cyan zu reagiren. Delbrück glaubt, dass diese Verhältnisse auf eine noch nicht bekannte Verbindung hindeuten. Ein Paracyan, welches nicht aus Hg€y bereitet worden ist, bringt dabei sowohl gasförmiges als auch festes Chlorcyan hervor. Schwefel übt keinen Einfluss auf Paracyan aus, weder im Schmelzen noch wenn man ihn gasförmig darüber leitet.

Ungeachtet diese Versuche von Delbrück wenig Positives in Rücksicht auf die Natur des Paracyans enthalten, so kann man sie doch als sehr wichtig für die Geschichte des Paracyans betrachten, weil sie deutlich darlegen, dass in unseren bisherigen Kenntnissen über diesen Körper viel Fehlerhaftes enthalten war, und dass das Paracyan im hohen Grade eine genauere Untersuchung in Anspruch nimmt.

Ohne eigentlich das Paracyan studiren zu wollen, so ist Rammelsberg[1]) doch mit einigen Verhältnissen dieses Körpers in Berührung gekommen, als er die Producte untersuchte, welche beim Erhitzen gewisser Cyanüre und Doppelcyanüre gebildet werden. Rammelsberg läugnet gleichwie Delbrück die Existenz von Thaulow's Carbazotgas, und er behauptet, dass beim Glühen des Cyansilbers die Hälfte des Cyans darin gasförmig entwickelt werde, während die andere Hälfte mit dem Silber ein Paracyansilber bilde. Der beim Erhitzen von Kalium-haltigem Berlinerblau übrig bleibende Rückstand ist nicht, wie man bisher vermuthet hatte, ein Kohleneisen, sondern er enthält ungefähr 15 Procent Stickstoff, so dass seine Zusammensetzung durch die Formel $3Fe^2C^2N + FeC$ repräsentirt wird. Aber beim Erhitzen von reinem Berlinerblau wird ein Rückstand erhalten, welcher reicher an Eisen ist, aber im Uebrigen Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthält. Wasserstoffeisencyanür zeigt beim Erhitzen ein Feuer-Phänomen und lässt einen Rückstand zurück, welcher 12 Atome Eisen, 20 Atome Kohlenstoff und 5 Doppelatome Stickstoff enthält. Die Eisencyanüre von Kalium, Calcium und Zink geben nur Stickstoff ab, mit Hinterlassung eines Eisenbicarburets und des Cyanürs von dem anderen Metall. Bleieisencyanür und Kupfereisencyanür geben einen Rückstand, der als ein Paracyanür von beiden Metallen betrachtet werden kann, gemengt mit Kohle. Cyanzink und Cyankupfer lassen eine reine Paracyan-Verbindung zurück. Von Cyankobalt und Cyannickel bleibt eine Verbindung zurück, die als eine Verbindung von dem

Verhalten der Cyanüre beim Erhitzen.

1) Journ. für pract. Chem. XLI, 182.

Paracyan und dem Carburet des Metalls betrachtet werden kann.

Bereitung der Cyanurensäure.

Wurtz[1]) und De Vry[2]) haben angegeben, dass wenn man gut getrockneten Harnstoff bis zu + 145° erhitzt und einen Strom von trocknem Chlorgas oder trocknem Salzsäuregas darüber leitet, Cyanurensäure (Cyanursäure) gebildet wird, und ausserdem Salmiak, Salzsäure und Stickgas. Diese Bereitungsmethode der Cyanurensäure scheint die beste zu sein. Wird die Temperatur bei der Bereitung auf + 320° erhöht, so erhält man nicht Cyanurensäure, sondern den von Wöhler und Liebig entdeckten weissen Körper.

Constitution der Cyanurensäure.

Wöhler[3]) hat seine Ansichten über die Constitution der Cyanurensäure vorgelegt, gegründet auf die Analyse einiger Salze dieser Säure. Ausgehend von Berzelius' geistreichen Ansichten über die Paarung-Verhältnisse in der organischen Chemie, hat er es wahrscheinlich gemacht, dass die Cyanurensäure, deren Zusammensetzung im verwitterten Zustande durch die Formel $C^6H^3N^3O^6$ ausgedrückt wird, eine rationelle Zusammensetzung hat nach der Formel $2C^2NO\dot{H} + C^2NHO^2$, d. h. dass sie aus 2 Atomen wasserhaltiger Cyansäure und 1 Atom Urenoxyd (dem Körper, welcher in Verbindung mit NH^3 den Harnstoff bildet) besteht. Zufolge dieser Ansicht würde diese Säure 2 Atome von einer einatomigen Base aufnehmen, um damit neutrale Salze zu bilden.

Neutrales cyanurensaures Silberoxyd, $2\dot{A}g\dot{C}y + C^2NHO^2$, wird erhalten, wenn man frisch bereitetes kohlensaures Silberoxyd allmälig in eine siedend heisse

1) Compt. rend. XXIV, 436.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 249.
3) Daselbst, LXII, 241.

Lösung von Cyanurensäure im Ueberschuss einträgt; wenn man eine Lösung von cyanurensaurem Ammoniumoxyd in eine siedende Lösung von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd tropft; aber am besten, wenn man eine warme Lösung der Cyanurensäure zu einer ebenfalls warmen Lösung von essigsaurem Silberoxyd setzt. Das Salz wird nicht durch Essigsäure zersetzt, aber leicht durch Salpetersäure. Es bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich nicht im Lichte schwärzt und sich unter einem Mikroscop aus Octaëdern bestehend darstellt. Beim Erhitzen bis zu + 200° verliert es nichts an Gewicht, verändert dabei auch nicht seine Farbe, aber darüber hinaus färbt es sich zuerst braun und darauf entwickelt es einen Geruch nach Cyansäure. In Wasserstoffgas reducirt es sich zu einem violettschwarzen Oxydulsalz. Die Analyse gab

	Gefunden	Berechnet
Silber	62,82	62,95
Kohlenstoff	10,62	10,51
Wasserstoff	0,34	0,29

Das Ammoniak-Silbersalz = $\dot{A}g\dot{C}y + C^2NHO^2 + NH^3$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz mit kaustischem Ammoniak digerirt, wobei es ungelöst zurückbleibt. Bei + 60° fängt es an Ammoniak abzugeben.

Basisches cyanurensaures Silberoxyd, $\dot{A}g^3\dot{C}y^2 + C^2NHO^2$, bildet sich, wenn man salpetersaures Silberoxyd tropfenweise zu einer siedend heissen Lösung von Cyanurensäure in überschüssigem Ammoniak setzt, das Sieden nach der Fällung noch eine Weile fortsetzt und dann den Niederschlag abfiltrirt. Derselbe zeigt sich unter einem Mikroscope aus kleinen kurzen Prismen bestehend. Er scheint von einer Ammoniak-

Verbindung ausgemacht zu werden, welche beim Trocknen in höherer Temperatur sein Ammoniak abgiebt und dabei in das reine Salz von der oben angeführten Zusammensetzung übergeht.

Basisches cyanurensaures Silberoxyd mit basischem cyanurensaurem Ammoniumoxyd, $\dot{A}g^3 \dot{C}y^2 C^2 NHO^2 + \dot{A}m^3 \dot{C}y^2 C^2 NHO^2$, setzt sich aus der Flüssigkeit ab, aus welcher das vorhergehende Salz abfiltrirt worden ist, in Gestalt von mikroscopischen langen, feinen Prismen. Es fängt schon bei + 100° an, Ammoniak abzugeben, und es verlor in einem Versuche bei + 250° zwei Doppelatome Ammoniumoxyd.

Basisches cyanurensaures Bleioxyd, $\dot{P}b^3 \dot{C}y^2 C^2 NHO^2 + 2\dot{H}$, war das einzige Bleisalz, dessen Darstellung Wöhler glücken wollte, ungeachtet er mehrere Versuche zur Hervorbringung des neutralen Salzes anstellte. Es bildet mikroscopische kleine, klare Prismen mit Zuspitzungen. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas lässt es reines geschmolzenes Blei zurück, unter Abgabe von vielem Cyanammonium und Harnstoff. Bei + 250° verliert es die Hälfte seines Krystallwassers, aber die andere Hälfte giebt es nicht eher ab, als bis es anfängt zersetzt zu werden. Wird dieses Salz mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gekocht, so erhält man ein *Doppelsalz*, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{A}g \dot{P}b^2 \dot{C}y^2 + C^2 NHO^2 + \dot{H}$.

Cyanurensaures Kupferoxyd konnte nicht auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten werden, aber ein *Ammoniak-Kupferoxydsalz* wird erhalten, wenn man eine verdünnte warme Lösung von cyanurensaurem Ammoniumoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak vermischt, worauf sich beim Erkalten ein schönes

veilchenblaues Salz absetzte, welches unter einem Mikroscope amethystfarben erscheint und aus vierseitigen Prismen mit zwei breiteren Seiten und zwei Zuspitzungsflächen besteht. Bei + 230° verliert es 14,85 Procent. Wöhler stellt nach vorgenommenen quantitativen Bestimmungen für das frisch gefällte Salz die Formel $\dot{C}u^2 \dot{A}m \dot{C}y^2 C^2NHO^2 + NH^3 + 2\dot{H}$ und für das bei + 230° getrocknete Salz die Formel $\dot{C}u^2 \dot{A}m \dot{C}y^2 C^2NHO^2$ auf.

Saure cyanurensaure Baryterde, $\dot{B}a^2\dot{C}y^2 + \dot{H}^2\dot{C}y^2 + 2C^2NHO^2 + 4\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Barytwasser so lange zu einer siedenden Lösung von Cyanurensäure setzt, als sich der dabei entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die Flüssigkeit wird dann bis zu + 60° abgekühlt und in dieser Temperatur eine Zeitlang erhalten, wobei ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der abfiltrirt wird. Das Salz verliert bei + 280° die 4 Atome Wasser.

Neutrale cyanurensaure Baryterde, $\dot{B}a^2\dot{C}y^2 + C^2NHO^2 + 3\dot{H}$, entsteht, wenn man eine warme Lösung der Cyanurensäure in überschüssiges Barytwasser tropft, oder wenn man zu einer siedenden Lösung von Cyanurensäure und Chlorbarium tropfenweise Ammoniak setzt. Bei + 250° gehen 2 Atome Wasser daraus weg, aber das dritte Atom Krystallwasser kann nur in einer Temperatur entfernt werden, in welcher das Salz anfängt eine Zersetzung zu erleiden.

Bereitung der chlorigen Säure.

Als De Vry[1]) die Bereitung der Chlorsäure auf die Weise versuchte, dass er gleiche Atome chlorsaures Kali und Weinsäure in der Wärme in Wasser

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 248.

auflöste, und den gebildeten Weinstein beim Erkalten auskrystallisiren liess, bekam er keine Chlorsäure sondern anstatt dessen ein Doppelsalz von chlorsaurem und weinsaurem Kali. Die Mutterlauge von diesem Doppelsalze enthielt viel Chlorsäure und Weinsäure, und sie entwickelte beim Aufkochen eine reichliche Quantität chloriger Säure, verunreinigt durch Kohlensäure.

Dichtigkeit der Gase von flüchtigen Phosphorverbindungen.

Cahours [1]) hat die Dichtigkeit der Gase von einigen flüchtigen Phosphorverbindungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das Phosphorsuperchlorid, PCl^5, zeigte bei einer Temperatur von

+ 182°	eine Dichtigkeit von	5,078
190°	—	4,987
200°	—	4,851
230°	—	4,302
250°	—	3,991
274°	—	3,840
288°	—	3,670
289°	—	3,690
300°	—	3,654
327°	—	3,656
336°	—	3,656.

Da es sich nach diesen Versuchen herausstellte, dass Mitscherlich's Bestimmung der Dichtigkeit des Phosphorsuperchloridgases = 4,85, umfassend 1 Volum gasförmigen Phosphor und 10 Volumen Chlor, condensirt zu 6 Volumen, nicht völlig richtig ist, sondern dass die Condensation nur bis zu 8 Volumen stattgefunden hat, nach welcher Annahme die berechnete Dichtigkeit = 3,61 ist, so wirft Cahours die Frage auf, ob nicht das Phosphorsuperchlorid als aus

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 369.

gleichen Volumen Phosphorsuperchlorür und Chlor ohne Condensation bestehend angesehen werden müsse, weil in diesem Falle die Berechnung folgendes Resultat gibt:

½ Volum	Phosphorchlorürgas	2,40
½ —	Chlorgas	1,22
		3,62,

was nahe mit dem Versuche übereinstimmt. Diese Annahme sucht er durch Bestimmung der Dichtigkeit der von Serullas entdeckten Verbindung von Phosphor, Chlor und Schwefel, welche derselbe nach der Formel $P\,Cl^3S^2$ zusammengesetzt betrachtet, die aber nach anderen Ansichten $= 2P\,S^5 + 3P\,Cl^5$ ist, und welche bei der Bestimmung der Dichtigkeit ihres Gases zeigte, dass sie bei

+ 180°	eine Dichtigkeit hat =	5,963
244	—	5,879
298	—	5,878.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit des Phosphoracichlorids (S. gleich weiter unten) zeigte dasselbe bei

+ 151°	eine Dichtigkeit von	5,334
215	—	5,298
275	—	5,295.

Phosphoracichlorid.

Wurtz[1]) hat die Verbindung genauer untersucht, welche Wasser mit Phosphorsuperchlorid hervorbringt, und er hat gezeigt, dass sie am leichtesten und reinsten dargestellt werden kann, wenn man das Superchlorid in eine schlecht verschlossene Flasche bringt, in die man zugleich ein Rohr mit Wasser eingestellt hat. Nachdem sie dann lange genug auf einander eingewirkt haben, so ist das Wasser auf eine solche Weise zersetzt worden, dass sich der Wasserstoff

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 477.

desselben mit einem Theil Chlor zu Salzsäure vereinigt hat, während der freigewordene Sauerstoff mit einem Theil Phosphor in Verbindung getreten ist. Wird die Flüssigkeit destillirt, so geht Salzsäure über, und wenn der Siedepunkt auf + 110° gestiegen ist, so destillirt die untersuchte Verbindung über.

Im reinen Zustande bildet die Verbindung eine farblose Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, 1,7 specif. Gewicht hat, bei + 110° siedet, in der Luft weisse Dämpfe ausstösst, und durch Wasser sich in Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Von Schwefelwasserstoff wird sie nicht angegriffen, selbst bei Mitwirkung von Sonnenlicht. Mit Ammoniak bildet sie eine weisse feste Verbindung. Wurtz nennt sie Phosphorchloroxyd, und er giebt für sie die Formel PCl^3O^2, d. h. sie ist ein Phosphorsuperchlorid, worin 2 Doppelatome Chlor durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind. Aber sie ist deutlich nichts anderes, als eine Verbindung von Phosphorsäure mit der entsprechenden Chlorverbindung des Phosphors, so dass ihre rationelle Formnl $2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl^5$ wird. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
Chlor	69,0	68,9	68,8
Phosphor	20,0	20,5	20,7
Sauerstoff	—	—	10,5
			100.

Flüssiges Chlorcyan.

Wurtz[1]) hat einige Angaben über das flüssige Chlorcyan mitgetheilt, dessen Existenz zwar schon früher bekannt war, aber worüber unsere Kenntnisse bis jetzt sehr beschränkt waren. Es wird erhalten, wenn man Cyanhydrochlorür (S. gleich weiter unten)

1) Compt. rend. XXIV, 438.

auf Quecksilberoxyd einwirken lässt, wobei man zur Vermeidung jeder Temperatur-Erhöhung das letztere vorher mit pulverisirtem Chlorcalcium vermischt. Wird dann nach einiger Zeit das Gemische destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche stark die Augen angreift, schwerer als Wasser ist, bei + 16° siedet und bei — 7 krystallisirt. Das Gas davon brennt nicht. Von Wasser wird sie bedeutend aufgelöst und die Lösung fällt nicht Silbersalze; setzt man aber zuerst ein wenig Kali hinzu, so entwickelt sie beim Neutralisiren mit Salpetersäure Stickgas und Kohlensäuregas, und dann fällt sie Silbersalze. Sie scheint also durch das Alkali in Salzsäure und in Cyansäure verwandelt zu werden, welche letztere wiederum in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Ohne genauere Zahlenwerthe mitzutheilen, gibt Wurtz für das flüssige Chlorcyan die Formel $C^4N^2Cl^2$, so dass es also isomerisch ist mit dem schon früher untersuchten sowohl gasförmigen als auch festen Chlorcyan.

Cyanhydrochlorür.

Leitet man nach Wurtz[1]) Chlorgas in wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure, so findet eine geringe Erhöhung der Temperatur statt, wobei die Flüssigkeit nach *Chlorcyan* riecht. Kühlt man den sich entwickelnden Dampf ab, so condensirt sich eine flüssige sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure befreit werden kann. Durch Rectification über *Chlorcalcium* wird sie dann rein erhalten. Sie ist nun eine farblose Flüssigkeit, welche die Augen angreift und zum Husten reizt. Sie kocht bei + 20°, brennt mit violetter Flamme, löst sich bedeutend in Wasser auf und diese Lösung fällt Silberlösung mit weisser Farbe.

---

2) Comptes rend. XXIV, 437.

Trocknes Chlorgas zersetzt sie in Salzsäure und in festes Chlorcyan. Wurtz hat noch keine analytische Einzelheiten mitgetheilt, sondern er stellt nur die Formel $C^6N^3Cl^2H$ dafür auf. Diese Elemente scheinen am besten zusammengepaart werden zu können zu $2C^2NCl + C^2NH$, d. h. zu einer Verbindung von 2 Atomen Chlorcyan mit 1 Atom Cyanwasserstoffsäure.

Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Cyanquecksilber.

Der problematische Körper, welchen schon früher Gay-Lussac und Serullas bei der Einwirkung des Chlors auf Cyanquecksilber bemerkt haben, ist von Bouis[1]) in Dumas' Laboratorium zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete ihn auf die Weise, dass er Chlor auf eine im Sieden gesättigte Lösung von Cyanquecksilber unter dem Einflusse von Sonnenlicht einwirken liess, wobei sehr bald schwere, gelbe, ölähnliche Tropfen anfingen, sich auf dem Boden des Gefässes anzusammeln, und zugleich Quecksilberchlorid, Chlorammonium und Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit gebildet wurden, während Chlorcyan, Stickgas und Kohlensäure gasförmig weggingen. Das gelbe ölähnliche Product verhält sich nach dem Auswaschen ganz neutral auf Reactionspapiere, aber beim Aufbewahren unter Wasser zersetzt es sich allmälig unter Bildung von Oxalchlorid, C^2Cl^3, und von Salzsäure. Es besitzt einen starken Geruch, welcher zu Thränen reizt, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder niedergeschlagen. Es brennt mit russender Flamme und ist etwas explodirend. Seine Zusammensetzung kann mit der Formel $2C^2NCl^2 + C^2Cl^3$ ausgedrückt werden. Die Analyse gab nach einer Mittelzahl:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 446.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10,67	11,5
Stickstoff	8,39	8,9
Chlor	78,63	79,5
	97,69	99,9.

Bouis erklärt den Process der Zersetzung und Bildung auf folgende Weise. Aus $4HgC^2N + 13Cl + 4\dot{H}$ werden gebildet:

1	Atom von dem gelben Product		$= 2C^2NCl^2 + C^3Cl^3$.
4	—	Quecksilberchlorid	$= 4HgCl$.
2	—	Kohlensäure	$= 2\ddot{C}$.
1	—	Chlorammonium	$= NH^4Cl$.
1	—	Stickstoff	$= N$.

Abgesehen von dem besondern Umstand in dieser Erklärung, dass nämlich 13 Aequivalente Chlor erforderlich sein sollen, um in der Lösung 4 Atome Hg Cy zu zersetzen, nimmt dieselbe auch die Existenz eines eigenthümlichen Chlorcyans auf, welches bis jetzt weder im isolirten Zustande noch in einem solchen Paarungs-Verhältnisse bekannt geworden ist, dessen Metamorphose genügend erklärt worden wäre. Wir müssen also noch, bis analytische Resultate vollkommen die Abwesenheit von Wasserstoff, welcher, wofern **Wurtz's** oben angeführte Angaben Bestätigung gewinnen, wahrscheinlich auch hier eintritt, dargelegt haben, sowohl die in Rede stehende Verbindung als auch die sogleich folgenden mehr als Probleme ansehen, deren Natur vom qualitativen und vom quantitativen Gesichtspunkte aus genauer zu erforschen ist, als dass wir ihre rationelle Znsammensetzung schon als bestimmt annehmen.

Erwärmt man die vorhin angegebene Flüssigkeit gelinde, so fängt sie an zu sieden und darauf destil-

lirt, unter Abgabe von Stickgas und etwas Kohlensäuregas (da aber die gelbe Flüssigkeit keinen Sauerstoff enthält, so entsteht hier die Frage: woher bekommt die Kohlensäure ihren Sauerstoff?), eine farblose Flüssigkeit über, welche beim ruhigen Stehen Krystalle von $C^2 Cl^3$ absetzt. Durch wiederholte Rectificationen kann man sie dann von dem weniger flüchtigen Oxalchlorid befreien. Die überdestillirte Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, und sie besitzt einen starken Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether, reagirt stark sauer, und kocht bei + 85°, wiewohl dieser Siedepunkt sich etwas verändert. Sie brennt mit rother an den Rändern grüner Flamme, und wird durch Ammoniak zu mehreren Producten verändert, unter denen Chlorammonium und $C Cl^3$ vorkommen. Ihre Zusammensetzung hat Bouis mit der Formel $2C^2 N Cl + 3C^2 Cl^3$ ausgedrückt, d. h. sie ist eine Verbindung von dem bekannten Chlorcyan mit Oxalchlorid. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	12,36	11,57	12,35	12,5
Stickstoff	4,90	5,10	—	5,8
Chlor	81,80	80,42	81,63	81,6.

Wird die im Vorhergehenden angeführte gelbe Flüssigkeit mit concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt, so ist die Einwirkung äusserst heftig, so dass es am besten ist, sie zuerst eine Zeitlang in der Kälte auf einander einwirken zu lassen und dann sehr langsam zu erhitzen. Bei der dann stattfindenden wechselseitigen Einwirkung entwickeln sich Stickgas, Kohlensäuregas und salpetrigsaures Gas, zugleich mit anderen gelben, stark riechenden Dämpfen, die sich mit der überschüssigen Salpetersäure in der

Vorlage condensiren. Bei der Rectification bildet sich $C Cl^3$, und die Destillation muss so oft wiederholt werden, als noch Bildung desselben bemerkt wird. Dann erhält man zuletzt eine ungefärbte, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche denselben Geruch besitzt, wie die vorhergehende Flüssigkeit, aber stärker. Bouis gibt dafür die Formel $C^6 N^2 Cl^5 O^4$, die er dann verwandelt in $\left.\begin{matrix} C^4 N^2 Cl^4 \\ O^4 \end{matrix}\right\} + C^2 Cl^3$, was so viel sagen soll, dass das erste Glied von einer höheren Chlorverbindung des Cyans ausgemacht werde, worin das Chlor zur Hälfte durch Sauerstoff substituirt worden ist. Da jedoch die Reactions-Verhältnisse dieses Körpers noch wenig studirt worden sind, so dürfte die empirische Formel vorgezogen werden müssen, wenn auch nicht aus einem anderen, so doch wenigstens aus dem Grunde, dass sie kein Wissen darstellt, was doch nicht existirt. Bei der Analyse hat er folgende Resultate nach einer Mittelzahl erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10,18	10,9
Stickstoff	8,03	8,5
Chlor	75,80	75,6
Sauerstoff	—	4,9.

Beim Behandeln der gelben Flüssigkeit mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak entstehen andere Verbindungen, die aber nicht genauer untersucht worden sind, als dass Oxalchlorid darunter auftritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man sie mit Kalium behandelt, wobei aber auch schwache Detonationen entstehen.

Bromkohlenstoff.

Als Poselger[1]) eine Reinigung des im Handel

1) Poggend. Ann. LXXI. 297,

vorkommenden Broms durch Destillation versuchte, bemerkte er, dass sich der Siedepunkt desselben fortwährend erhöhte, und dass das Ueberdestillirende eine immer hellere Farbe bekam. Als er dann das zuletzt Ueberdestillirende allein aufsammelte und dasselbe durch Behandeln mit Kali von freiem Brom reinigte, so schied sich ein farbloser ölartiger Körper ab, der sich bei der Analyse als Bromkohlenstoff = C Br auswies, zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	6,88	7,12
Brom	91,75	92,88
	98,63	100

Dieser Bromkohlenstoff ist bis jetzt wenig bekannt gewesen. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, hat 2,436 specif. Gewicht, einen angenehmen ätherartigen Geruch und einen süssen Geschmack, und bricht stark das Licht. Durch Einwirkung der Luft färbt er sich gelb und nachher roth. Er kocht bei + 120°. Salpetersäure und Schwefelsäure verändern ihn höchst unbedeutend, selbst in der Wärme. Von Kalilösung wird er nicht angegriffen, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat wird er vollständig zersetzt. Kocht man seine Lösung in Alkohol mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so wird er ebenfalls, wiewohl langsam zersetzt. Von Aether wird er ebenfalls aufgelöst, aber wenig von Wasser. Er erstarrt nicht bei — 25°.

Ausziehen des Jods.

Um Jod aus verdünnten Lösungen auszuziehen, so empfiehlt Persoz[1]) die Anwendung eines Gemisches von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Natron in Auflösung, womit die jodhaltige Flüssigkeit gekocht wird. Ist der Niederschlag grün, so leitet man mehr schweflige Säure in die Flüssig-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 105.

keit und kocht von Neuem. Die schwöflige Säure reducirt dabei nicht allein das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, sondern auch die Jodsäure, wenn diese in der Flüssigkeit vorhanden ist. Der Niederschlag von Kupferjodür wird auf gewöhnliche Weise behandelt.

Verunreinigung des Jods

Meier[1] hat ein im Handel vorkommendes Jod untersucht und als er seine Aufmerksamkeit auf einige weisse nadelförmige Krystalle richtete, welche sich von selbst daraus in einer Temperatur von + 15—20° sublimirt hatten, fand er bei ihrer genaueren Untersuchung, dass sie Jodcyan waren.

Fluor.

Louyet[2] hat sich damit beschäftigt, um Fluor durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlor in dem Knox'schen Flussspath-Apparate darzustellen. Er bekam dabei ein stark riechendes farbloses Gas, welches Pflanzenfarben nicht bleichte, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung von Sonnenlicht zersetzte, und welches Glas wenig angriff, aber dagegen leicht andere Metalle als Gold und Platin.

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure stellte Louyet auf die Weise dar, dass er die Säure, welche man bisher als wasserfrei betrachtete, über geschmolzene Phosphorsäure leitete, wodurch er ein Gas bekam, welches noch bei — 12° gasförmig war. In der Luft rauchte es stark in Folge seines Strebens, sich mit Wasser zu vereinigen. Glas wurde nur unbedeutend davon angegriffen. Kuhlmann's Angabe, dass Flussspath durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und dass dadurch eine wasserfreie Fluorwasserstoffsäure erhalten werde, konnte Louyet nicht bestätigen.

Fluorsilber und Fluorquecksilber enthalten Wasser,

1) Archiv der Pharm. LI, 29.

2) Compt. rend. XXIII, 960. XXIV, 434.

welches jedoch in höherer Temperatur daraus weggeht, und wobei das letztere in Quecksilberoxyd-Fluorid überzugehen scheint. Wenn Schwefel auf Fluorblei einwirkt, so scheint eine Zersetzung stattzufinden, bei welcher ausser Schwefelblei auch Fluorschwefel gebildet wird, welcher letztere jedoch nicht Glas angreift. Wird Fluorblei mit Schwefelsäure behandelt, so wird es nicht vollständig dadurch zersetzt, sondern nur bis zur Bildung von $\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{S}} + \mathrm{Pb}\,\mathrm{Fl}$.

Louyet hat auch einige Versuche angestellt, um das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen, dadurch, dass er natürliches und künstliches Fluorcalcium mit Schwefelsäure zersetzte, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass das Gewicht eines Doppelatoms von Fluor nach einer Mittelzahl seiner Versuche = 239,81 ist. Berzelius gibt dafür die Zahl 235,435 an, und man sollte vermuthen, dass sie der Wahrheit näher liege, da es die Beschaffenheit dieser Bestimmungen mit sich bringt, dass sie eher zu einem höheren als zu niedrigem Resultat führen.

Kieselsäure. Doveri[1]) hat einige Untersuchungen über die Kieselsäure bekannt gemacht. Es hat sich dabei gezeigt, dass sowohl der Concentrationsgrad der Kalilösung als auch die Art, nach welcher die Säure zugesetzt wird, einen Einfluss ausüben, wenn man versucht, die Kieselsäure aus ihrer Lösung in Kali durch eine Säure niederzuschlagen. Setzt man die fremde Säure tropfenweise zu, so fällt die Kieselsäure grösstentheils nieder. Setzt man sie auf ein Mal zu, so so scheidet sich nur eine unbedeutende Quantität davon ab. Sättigt man eine so verdünnte Lösung der Kieselsäure, dass diese nicht durch andere Säuren

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 40.

daraus abgeschieden wird, mit Kochsalz, so entsteht eine bedeutende Fällung. Ist die Kieselsäure einmal ausgefällt, so löst sie sich nicht wieder in Säuren auf, aber wohl in Kali, was auch der Fall ist mit der Kieselsäure, welche sich aus dem Wasser abgesetzt hat, in welches Fluorkieselgas eingeleitet worden ist. Durch Einleiten von Kohlensäuregas oder durch Vermischen mit Kalibicarbonat kann man die Kieselsäure aus kieselsaurem Kali in Gestalt eines Kleisters ausfällen, und die dadurch niedergeschlagene Kieselsäure ist weiss, undurchsichtig, und löst sich nicht in Säuren auf, wiewohl sie durch diese durchsichtig wird. Setzt man dann Wasser hinzu, so wird sie wieder undurchsichtig, flockig im Ansehen, und sie kann dann abfiltrirt werden. Die Kieselsäure, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur aus einem kieselsauren Alkali oder aus Fluorsilicium abgeschieden worden ist, wird von einem Hydrat ausgemacht, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{H}\ddot{Si}$ ausgedrückt wird, und welches bei + 100° die Hälfte seines Wassers verliert, so dass es in $\dot{H}\ddot{Si}^2$ übergeht. Kohlensaure Alkalien lösen sowohl eine gefällte als auch eine geglühte Kieselsäure unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Wird kieselsaures Alkali durch eine Lösung von einem Metallsalze niedergeschlagen, so ist der entstandene Niederschlag ein Gemenge von kieselsaurem Metalloxyd und freier Kieselsäure, woraus sich das erstere in Säuren auflöst, aber nicht die letztere. Doveri bekam krystallisirtes Kieselsäure-Hydrat in Gestalt von durchsichtigen, stark glänzenden und mit amorphem Kieselsäurehydrat untermengten Krystallen, als er kieselsaures Alkali mit Kupferchlorid ausfällte, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure wieder auflöste, die ungelöste Kieselsäure

abfiltrirte, die Lösung durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreite und nach dem Abfiltriren im luftleeren Raume über Kalk verdunstete.

Kieselchlorsulfid.

Pierre[1]) hat gefunden, dass wenn man Schwefelwasserstoff und Chlorkiesel zusammen durch ein glühendes Porcellanrohr leitet, viel Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Leitet man die Producte durch ein U förmig gebogenes und abgekühltes Rohr, so condensirt sich daraus eine rauchende Flüssigkeit von unangenehmen und reizendem Geruch, welche durch darin aufgeschlämmten Schwefel etwas trübe ist. Lässt man sie ruhig stehen, so setzt sich der Schwefel auf dem Boden ab, aber zugleich krystallisirt auch ein wenig reiner Schwefel in kleinen schiefen Prismen mit rhombischer Basis aus. Bei der Rectification dieser Flüssigkeit geht zuerst ein wenig Chlorkiesel über, gemengt mit ein wenig von der neuen Verbindung, und darauf geht diese rein über, in Gesalt einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, welche übel riecht und in der Luft stark raucht. Ihr specif. Gewicht ist 1,45. In Wasser entwickelt sie reichlich Schwefelwasserstoff. Sie kocht etwas über + 100°. Atomistisch hat sie sich als eine Verbindung von Chlorkiesel mit Schwefelkiesel herausgestellt, zusammengesetzt nach der Formel $2Si\,€l^3 + Si\,S^3$, welche Pierre mit $Si\,€l^2\,S$ gibt. Die Resultate der Analyse sind:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	65,80	65,47
Schwefel	15,05	14,83
Kiesel	19,54	19,70
	100,39	

Die Dichtigkeit des Gases davon zeigte sich beim Versuche = 4,78 bei + 214.

1) Compt. rend. XXIV, 814.

Atomgewicht des Magnesiums.

In Berzelius' Jahresberichte XXVII, 21, wurden Scheerer's Bestimmungen des Atomgewichts von Magnesium mitgetheilt. Da man gegen die von ihm angewandte Methode den Einwurf machen konnte, dass die mit dem schwefelsaurem Baryt niedergerissene Talkerde auch etwas Chlorbarium eingemengt hätte enthalten können, und dass also eine doppelte Correction erforderlich gewesen sein würde, um ein Endresultat zu erhalten, wozu ausserdem noch kommt, dass das Atomgewicht des Bariums selbst noch nicht mit der äussersten Genauigkeit bekannt ist, welche nöthig ist, um darauf das Atomgewicht eines anderen einfachen Körpers zu gründen, so habe ich [1]) in Verbindung mit Nordenfeldt einige Versuche ausgeführt, um diese Zahl zu bestimmen. Dabei sind wir von der Analyse der oxalsauren Talkerde ausgegangen, welches Salz wir nach der Formel $\dot{M}g\ddot{\overline{C}} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt betrachten, und wir haben uns bestrebt, durch Glühen den Gehalt an Talkerde darin genau zu bestimmen, um das Atomgewicht des Magnesiums von den Atomgewichten des Kohlenstoffs und Sauerstoffs abhängig zu machen, welche letzteren wir mit aller möglichen Sicherheit kennen. Um dann das dadurch erhaltene Atomgewicht zu controliren, so haben wir die durch Glühen des oxalsauren Salzes erhaltene Talkerde in Schwefelsäure wieder aufgelöst, die Lösung verdunstet und das Gewicht der zurückgebliebenen schwefelsauren Talkerde nach dem Glühen bestimmt. Zufolge der von Berzelius angenommenen Atomgewichte für Kohlenstoff = 75,12, für Wasserstoff = 12,48 und für den Schwefel = 200,75 haben wir gefunden:

1) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 120.

$\dot{M}g\ddot{C} + 2\dot{H}$:	Rückständige Talkerde davon nach dem Glühen:	Atomgewicht der Talkerde danach:	Schwefelsaure Talkerde, erhalten aus jener Talkerde durch Behandeln mit Schwefelsäure:	Atomgewicht der Talkerde berechnet nach dieser schwefelsauren Talkerde:
7,2634 Grm.	1,9875 Grm.	154,304	5,8995 Grm.	154,349
6,3795 „	1,7464 „	154,509	5,1783 „	154,818
6,3653 „	1,7418 „	154,366	5,1666 „	154,673
6,2216 4	1,7027 „	154,410	— „	—
Mittel	. . .	154,422	—	154,613.

Wird das Mittel aus beiden Reihen dieser Versuche gezogen, so erhält man 154,504 für das Atomgewicht des Magnesiums, eine Zahl, welche sehr nahe mit der Mittelzahl überein kommt, die Berzelius aus Scheerer's Angaben abgeleitet hat.

Thorerde.

Nachdem das Vorkommen der Thorerde in Pyrochlor von Miask von Hermann in Abrede gestellt worden ist, hat Wöhler [1]), welcher die Existenz dieser Erde in dem angeführten Mineral angegeben hatte, dasselbe von Neuem auf diese Thorerde geprüft, und er hat seine erste Angabe bestätigt gefunden. Diese kann jetzt um so viel mehr als richtig angesehen werden, da Berzelius eine Probe von der aus dem Pyrochlor dargestellten Erde, welche Wöhler ihm zu einer genaueren Untersuchung und Bestimmung zugesandt hatte, in einem Schreiben an Wöhler für wahre Thonerde erklärt.

Atomgewicht des Selens.

Sacc [2]) hat einige Versuche ausgeführt, um das Atomgewicht des Selens genauer zu bestimmen. Das im Handel vorkommende Selen reinigte er dadurch

1) Poggend. Ann. LXX, 336.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 119.

von Tellur, Schwefel und schwefelsaurem Kalk, dass er es in Salpetersäure auflöste, die Lösung bis zur Trockne verdunstete, und den Rückstand bis zum Glühen erhitzte, wobei sich selenige Säure sublimirte, mit Zurücklassung von telluriger Säure und Gyps. Nachdem dann die sublimirte selenige Säure von Neuem in Wasser aufgelöst und die Lösung in der Wärme mit saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt worden war, wurde das hierbei ausgefällte Selen als rein angenommen.

Nach den Versuchen über den Schmelz- und Erstarrungspunkt des so gereinigten Selens nimmt Sacc den Schmelzpunkt als Mittelzahl zu + 200° an.

Als Sacc versuchte das Selen mit Salpetersäure zu *seleniger* Säure zu oxydiren, bekam er bei drei Versuchen:

Selen.	Selenige Säure.	Atomgew. d. Selens.
59,5 Grammen.	83,3 Grm.	500,00
60,25 „	84,05 „	506,30
42,10 „	59,30 „	489,52.

Eigenthümlich genug gibt Sacc an, dass die beiden ersten Versuche ein zu hohes Atomgewicht gegeben hätten, weil die dazu verwandte selenige Säure eine Spur von Salpetersäure enthalten habe. Denn wenn dieses der Fall gewesen wäre, so hätte gerade das Umgekehrte statt finden müssen, d. h., diese Versuche haben zu einer niedrigeren Zahl geführt, als sie wirklich ist. Aus diesem Grunde räumt daher Sacc nur dem dritten Versuche ein Stimmrecht ein.

Sacc versuchte vergebens, ein bestimmtes Gewicht von seleniger Säure aus ihrer Lösung in Säure durch ein Barytsalz auszufällen, weil dabei immer eine Portion selenigsaurer Baryterde in der Lösung zurück-

blieb, selbst wenn diese mit Ammoniak übersättigt wurde.

Darauf versuchte **Sacc** eine bestimmte Quantität seleniger Säure durch saures schwefligsaures Ammoniumoxyd zu reduciren, und er bekam bei drei Versuchen folgende Resultate:

Selenige Säure.	Selen.	Atomgewicht des Selens.
0,6800 Grm.	0,4828 Grm.	489,64
3,5227 „	2,5047 „	488,00
4,4870 „	3,1930 „	493,50.

Da diese Methode übereinstimmende Resultate gab und folglich auch brauchbar zu sein schien, so versuchte er sie dadurch zu controliren, dass er selenigsaure Baryterde in der Wärme mit Salzsäure und saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelte und dabei das Gewicht des schwefelsauren Baryts und des daraus abgeschiedenen Selens bestimmte. Auf diese Weise wurden drei Versuche ausgeführt, welche **Sacc** nicht berechnete, und welche deutlich ausweisen, dass diese Methode nicht brauchbar ist, nicht einmal als eine Controle, weil die Resultate zu sehr variirten, wie sich dieses aus den Berechnungen, welche ich nach **Sacc's** Wägungen gemacht habe, deutlich ersehen lässt. Er hat nämlich erhalten:

Selenigsaurer Baryt.	Selen und schwefelsaurer Baryt.	Atomgewicht des Selens.
0,8803 Grm.	1,0311	600,32
0,8172 „	0,9497	699,59
2,9236 „	3,5000	370,17

Die Reduction eines bestimmten Gewichts seleniger Säure zu Selen durch Zink kann nicht quantitativ ausgeführt werden, weil das dadurch reducirte Selen Zink enthält. Dagegen glückte es besser, durch Zersetzung von selenigsaurer Baryterde mit Schwefel-

säure, Wägen des gebildeten schwefelsauren Baryts und durch Berechnung der Zusammensetzung des selenigsauren Salzes danach ein gutes Resultat zu bekommen. Nach einer Mittelzahl von 4 übereinstimmenden Analysen hat Sacc dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

Seleniger Säure	41,95
Baryterde	58,05,

wonach das Atomgewicht des Selens 491,49 sein würde. Da er nahe zu demselben Resultat oder Atomgewicht, nämlich 494,41, kam, als er selenigsaures Silberoxyd mit concentrirter Schwefelsäure im Sieden zersetzte, und das neu gebildete Salz der Glühhitze aussetzte, ungeachtet er selbst bemerkt, wie sich dabei ein wenig metallisches Silber gebildet habe, so scheinen in Rücksicht auf das Atomgewicht für Selen = 490,93 noch einige Zweifel übrig geblieben zu sein, bei dem Sacc jedoch zuletzt stehen geblieben ist, weil es das Mittel nach den Analysen der selenigen Säure und der selenigsauren Baryterde war. Wir dürften also noch bis auf Weiteres mit Grund das grösste Vertrauen zu dem Atomgewicht 495,285 haben, welches von Berzelius angegeben und welches aus der Analyse des Chlorselens = Se Cl^2 abgeleitet worden ist.

Arsenige Säure

Bussy[1]) hat die Löslichkeit der beiden verschiedenen Modificationen von arseniger Säure in Wasser untersucht. Dabei hat er eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali angewandt und bestimmt, wie viel von derselben erforderlich war, um $\dot{\dot{\dot{A}}}s$ in $\ddot{\ddot{A}}s$ zu verwandeln. Ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali färbt die Flüssigkeit. Durch seine Versuche ist

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 321.

er zu folgenden Schlüssen gekommen: Die glasige arsenige Säure ist, den früheren Angaben widersprechend, in Wasser auflöslicher als die opake, und zwar bis zu dem Grade, dass 1000 Theile Wasser bei + 13° von der glasigen Säure 40 Theile aufnehmen, während sie von der opaken nicht mehr als 13 Theile auflösen. Die glasige Säure löst sich rascher in Wasser auf, wie die opake. Eine constante Löslichkeit kann für beide Modificationen nicht angegeben werden. Die opake Säure verwandelt sich durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die glasige, von welcher letzteren sich dann 100 Theile bei + 100° in 1000 Theilen Wasser auflösen. Durch den Einfluss des Wassers in niedriger Temperatur geht die glasige Säure in die opake über. Ein Gemenge beider Säure-Modificationen in einerlei Lösung erklärt die bisher bemerkten Verschiedenheiten in Rücksicht auf ihre Löslichkeit. Feines Zerreiben erleichtert die Löslichkeit der opaken Säure, aber ohne sie zu vergrössern, während die Löslichkeit der glasigen Säure dadurch vermindert wird, aus dem Grunde, dass die letztere in pulverisirtem Zustande nicht auflöslicher ist, als die opake, ohne dass sie übrigens weder durch das Zerreiben noch durch die Berührung mit dem Wasser eine Veränderung erfährt. Die durch langsame Einwirkung von Ammoniak opak gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte Säure verhalten sich gegen Wasser gleich, und sie scheinen einerlei Modification anzugehören. In verdünnter Salzsäure löst sich die opake Säure langsamer, wie die glasige. Dieser Umstand, welcher auch das Product der Lösung modificirt, erklärt ausserdem weshalb H. Rose bei dem Anschiessen der opaken Säure aus ihrer Lösung nicht dasselbe Lichtphänomen wahr-

nehmen konnte, als wenn er die glasige Säure auskrystallisiren liess. Den Unterschied, welchen man bei dem Verhalten beider Säuren gegen Lacmustinctur zu erkennen geglaubt hatte, ist nur scheinbar, und er rührt nur davon her, dass die Lösungen nicht gleich viel von beiden Säuren aufgelöst enthalten.

Jodarsenik.

Meurer[1]) hat mehrere Bereitungs-Methoden des Jodarseniks geprüft, und er hat gefunden, dass sie alle keine constante Verbindungen liefern. Er hat daher nun folgende Methode angegeben: Man löst 1 Drachma Jod in 4 Unzen Alkohol und leitet so lange Arsenikwasserstoffgas, welches aus Arsenikzink mit Salzsäure entwickelt wird, in die Lösung, bis sie farblos geworden ist. Die Lösung, welche dann Arsenikjodür und Jodwasserstoffsäure enthält, wird zur Krystallisation verdunstet, wobei das Arsenikjodür in regelmässigen sechsseitigen Tafeln von constanter Zusammensetzung anschiesst. Von dem angewandten Jod erhält man fast die Hälfte als Jodarsenik.

Setzt man das Einleiten des Arsenikwasserstoffs in die Lösung noch fort, nachdem die Flüssigkeit schon farblos geworden ist, so bildet sich ein anderes gefärbtes Product. Die Farbe kann jedoch durch einen neuen Zusatz von Jod wieder weggenommen werden.

Reinigung des Antimons.

Bensch[2]) hat genauer die Ursachen der verschiedenen Angaben studirt, welche man in Rücksicht auf die Bereitung eines arsenikfreien Antimons nach Liebig's Vorschrift erhalten hat, welche sich auf das Schmelzen eines Arsenik-haltigen Antimons mit kohlensaurem Natron gründet, und wonach einige Chemiker ein reines Antimon erhalten zu haben an-

1) Archiv der Pharm. LII, 1.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 273.

geben, während Anderen die Entfernung des Arseniks dadurch nicht hat gelingen wollen. Bensch hat es dabei wahrscheinlich zu machen gesucht, dass das Antimon, welches zu der Reinigung angewandt werden soll, nach Berthier's Methode bereitet worden und demnach Eisen enthalten muss, indem die Entfernung des Arseniks von der Bildung eines künstlichen Arsenikkieses $= FeS^2 + FeAs^2$ abhängig sei. Ist das Antimon nicht Eisen-haltig, so kann man ein wenig Schwefelkies zusetzen, was jedoch nicht erforderlich ist, wenn man das Antimon nach Berthier's Vorschrift bereitet hat, nämlich durch Schmelzen von 100 Theilen Schwefelantimon, 42 Theilen Eisenfeile, 10 Th. wasserfreien schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohle. Vermischt man das dabei erhaltene Antimon mit $\frac{1}{16}$ Schwefelantimon und $\frac{1}{8}$ trockner Soda, so erhält man es durch einständiges Schmelzen frei von Arsenik, wenn man dann den gebildeten Regulus herausnimmt und umschmilzt, das erste Mal mit $1\frac{1}{2}$ Theil und das zweite Mal mit einer gleichen Gewichtsmenge Soda. Bensch führt auch an, dass zuweilen ein Arsenik-freies Schwefelantimon im Handel vorkomme.

Antimonoxyd. Hornung[1]) hat mitgetheilt, dass man zur Bereitung des Antimonoxyds durch Kochen mit Schwefelsäure auch Schwefelantimon, anstatt des metallischen Antimons anwenden kann. Das schwefelsaure Antimonoxyd, welches man dabei erhält, wird mit Wasser ausgewaschen, das ungelöste basische schwefelsaure Antimonoxyd durch kohlensaures Natron zersetzt und das Oxyd mit Wasser gut ausgewaschen. Das auf diese Weise bereitete Antimonoxyd ist vollkommen

1) Archiv der Pharm. L, 47.

rein, um zur Bereitung des weinsauren Antimonoxyd-Kali angewandt zu werden.

Antimonsäure-hydrat.

Fremy [1]) gibt an, dass das nach irgend einer Methode bereitete Antimonsäurehydrat immer eine Zusammensetzung habe, welche der Formel $\dddot{S}b + 4\dot{H}$ entspricht.

Atomgewicht des Chroms.

Die Atomgewichtszahl des Chroms, auf welche Peligot in den letzteren Jahren aufmerksam machte, ohne jedoch dieselbe genauer zu bestimmen, als dass sie zwischen 325 und 335 liegen solle, wurde kürzlich von Berlin nach Analysen des chromsauren Silberoxyds zu 328,87 festgestellt. Inzwischen sind in dem verflossenen Jahre neue Bestimmungen von Moberg [2]) und von Jacquelin [3]) ausgeführt worden, um die Richtigkeit dieser Zahl zu prüfen und sicher zu erforschen. Jacquelin hat nicht die Einzelheiten seiner Analysen mitgetheilt, sondern er führt nur an, dass er diese Zahl bei den Analysen des violetten Chlorchroms = 313 gefunden habe. Aber Moberg hat sich dadurch zum Zweck zu gelangen bemüht, dass er den Oxydgehalt sowohl im schwefelsauren Chromoxyd als auch im Chloralaun bestimmte. Er bereitete schwefelsaures Chromoxyd nach Schrötter's Methode, trocknete das Salz bei + 330°, trieb dann die Schwefelsäure aus durch Glühen zuerst für sich und nachher in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und er bekam dabei folgende Resultate:

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 174.

2) Dissertatio chemica de Oxido chromoso. Helsingforsiae 1847.

3) Compt. rend. XXIV, 679. — Revue scientifique. XXX, 198.

A.	Schwefelsaures Chromoxyd	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
	0,542 Grm.	0,212 Grm.	332,538
	1,337 „	0,523 „	332,599
	0,5287 „	0,207 „	333,313.

Da er aber vermuthete, dass das Salz einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten haben könne, der durch das Trocknen bei + 330° nicht ausgetrieben worden sei, so erhitzte er dasselbe bis zur schwächsten Rothglühhitze und er bekam nun nach derselben Behandlungsweise desselben folgende Resultate:

B.	Schwefelsaures Chromoxyd	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
	1,033 Grm.	0,406	336,371
	0,868 „	0,341	336,019

Bei der Analyse des Chromalauns, welcher längere Zeit getrocknet worden war, bekam er durch Wägen und Berechnen des Chromoxyds folgende Resultate:

C. Chromalaun	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
1,3185 Grm.	0,213 Grm.	334,332
0,7987 „	0,1290 „	334,207
1,0185 „	0,1645 „	334,206
1,0206 „	0,1650 „	334,769
0,8765 „	0,1420 „	335,980
0,7680 „	0,1242 „	334,945
1,6720 „	0,2707 „	335,601
0,5410 „	0,0875 „	335,012
1,2010 „	0,1940 „	334,278
1,0010 „	0,1620 „	335,372.

Da jedoch der Chromalaun eine Neigung besitzt, bei dem Trocknen über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers zu verlieren, so machte er zwei Analysen mit einem Alaun, welcher nur auf Löschpapier und nicht über Schwefelsäure ge-

trocknet worden war, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

D. Chromalaun	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
0,7715 Grm.	0,1235 Grm.	329,086
1,3740 „	0,2200 „	329,224.

Als Mittel nach den Versuchsreihen B und C nimmt Moberg das Atomgewicht des Chroms zu 335,091 an. Inzwischen sollte ich glauben, dass keine der Versuchsreihen A und B ein Stimmrecht zur Feststellung des fraglichen Atomgewichts haben könne, da bekanntlich die dreiatomigen Basen selbst in einer niedrigeren Temperatur leicht einen Theil ihrer Säure verlieren und dadurch basisch werden. Und was die Versuchsreihe C betrifft, so kann sie ebenfalls wenig Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, indem Moberg selbst bemerkt, dass der Chromalaun, ungeachtet seiner Neigung einen Theil des chemisch gebundenen Wassers zu verlieren, längere Zeit über Schwefelsäure verwahrt worden sei. Es bleibt also nur die Reihe D übrig, worin man gegen das dazu verwandte Salz keinen erheblicheren Einwurf machen kann. Das Mittel der beiden Bestimmungen gibt die Zahl 329,15, welche demnach als die der Wahrheit am nächsten kommende sein würde, wiewohl auch dieser Reihe keine Entscheidung eingeräumt werden kann bei einem Metall, dessen Atomgewicht nach sichereren Ausgangspunkten bestimmt werden kann.

Chromoxydulhydrat.

Moberg hat auch Chromoxydulhydrat unter solchen Umständen bereitet, dass es während des Trocknens keinen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen konnte. Im trocknen Zustande war es ein dunkelbraunes Pulver, welches sich schwierig und nur in concentrirten Säuren auflöste. Die gefundene Zusammensetzung entsprach der Formel $\dot{C}r + \dot{H}$. Wurde das Chrom-

oxydul beim Zutritt der Luft ausgewaschen, so nahm es aus dieser Sauerstoff auf, und verwandelte sich dadurch in $\dot{Cr}\,\dot{\bar{Cr}} + 3\dot{\bar{H}}$.

Ueberchromsäure?

Barreswill[1]) hat nach der Quantität von Gas, welche beim Vermischen einer Lösung von saurem chromsaurem Kali mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, eine Rechnung angestellt und will durch diese gefunden haben, dass die blaue Farbe, welche die Lösung dabei annimmt, von der Bildung einer Ueberchromsäure = $\dddot{\bar{Cr}}$ herrühre. Unter Entwickelung von Sauerstoff verschwindet die blaue Farbe wieder, wenn man etwas Alkali oder Bleioxyd zusetzt, und die einzigen Basen, mit welchen die höhere Säure Verbindungen einzugehen schien, waren Chinin und Strychnin, deren Aetherlösungen damit unlösliche Verbindungen von schmutzig violetter Farbe hervorbrachten.

Molybdänsesquioxydul.

Als Kobell[2]) versuchte, natürliches molybdänsaures Bleioxyd mit siedender Salzsäure und metallischem Kupfer zu behandeln, so fand er, dass sich mehr Kupfer auflöste, als zur Verwandlung des Kupfers in $\dot{\bar{Cu}}$ erforderlich war, unter gleichzeitiger Bildung von $\ddot{Mo}$ auf Kosten der vorhandenen Molybdänsäure. Bei einem dann angestellten quantitativen Versuche zeigte es sich, dass ½ Mal so viel Kupfer aufgelöst wurde, und dass folglich ein Oxydationsgrad des Molybdäns vorhanden sein musste, welcher bis jetzt noch nicht dargestellt worden war, und welcher von $\ddot{\bar{Mo}}$ ausgemacht wird, so dass er Molybdänsesquioxydul genannt werden muss.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 364.
2) Journ. für pract. Chem. XLI, 158.

Niobium, Tantalum und Ilmenium.

In Folge einer Untersuchung des nordamerikanischen Columbits hat H. Rose[1]) erklärt, dass dieses Mineral als elektronegativen Bestandtheil hauptsächlich Niobsäure enthält, mit nur einer sehr geringen Menge von Pelopsäure. Ausserdem hat er[2]) auch angeführt, dass der schwedische, bei Ytterby vorkommende, schwarze Yttrotantalit als elektronegativen Bestandtheil hauptsächlich Tantalsäure enthält, mit nur einer geringen Spur von Wolframsäure, dass er aber weder Niobsäure noch Pelopsäure enthalte, und er hat dieses sowohl durch die Uebereinstimmung des daraus bereiteten Tantalchlorids mit dem aus dem Finnländischen dargestellten, als auch durch das specifische Gewicht beider Säuren dargelegt. Vorher hatte Rose[3]) die von Sibirien herstammenden und damit verwandten Mineralien, worin Hermann ein Neues Metall, das Ilmenium gefunden zu haben angegeben hatte, einer genaueren Prüfung unterworfen, und es dabei wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Ilmeniumsäure nichts anders als eine wolframhaltige Niobsäure ist, und diese Erklärung darauf gestützt, dass das angegebene niedrigere specifische Gewicht, als das der Tantalsäure, auch bei der Niobsäure stattfindet, wenn diese mit Wolframsäure verunreinigt ist; dass das Gelbwerden der Ilmensäure in der Hitze und das Blauwerden derselben, wenn man sie mit Salzsäure übergiesst und dann mit Zink in Berührung bringt, ebenfalls der Niobsäure angehört, vorzüglich wenn diese wolframhaltig ist; dass die Eigenschaft der Ilmensäure, beim Glühen mit kohlensaurem Natron mehr Kohlensäure auszutreiben als die Tantalsäure, gleichwohl auch die

1) Poggend. Ann. LXX, 572.
2) Poggend. Ann. LXXII, 155.
3) Daselbst, LXVI, 157.

Niobsäure theilt. Was aber die Unlöslichkeit des Ilmensäurehydrats in concentrirter Salzsäure, als Unterscheidungsmittel von der Niobsäure, anbetrifft, so hat Rose auch die Unlöslichkeit der letzteren angegeben, wenn man niobsaures Natron mit Salzsäure im Ueberschuss fällt, wiewohl sie löslich ist, wenn man Niobchlorid mit Salzsäure kocht und dann Wasser hinzufügt. Hermanns Angabe, dass die Ilmensäure nicht die Flüsse vor dem Löthrohre färbt, rührt nach Rose davon her, dass zu wenig Säure zugesetzt und diese mit den Flusse zu kurze Zeit im Reductionsfeuer behandelt worden ist. Ausserdem hat Rose keinen Unterschied in dem Verhalten der Säure aus dem Ittroilmenit (Samarskit) gegen Gallapfelinfusion und gegen Kaliumeisencyanür, wie dasselbe von der Niobsäure bekannt ist, bemerken können.

Inzwischen hat Hermann[1]) eine neue Abhandlung über sein Ilmenium publicirt. Er bereitet die Ilmensäure aus dem Ittroilmenit und dem sibirischen Pyrochlor durch Glühen des Minerals mit der 6 fachen Gewichtsmenge sauren schwefelsauren Kalis, Ausziehen der Masse mit Wasser, neues Schmelzen des ungelösten Rückstandes mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd, und neues Ausziehen mit Wasser. Der ungelöste Rückstand wird dann mit Schwefelsäure gekocht und mit Wasser wieder ausgezogen, wobei eine Schwefelsäure-haltige Ilmensäure zurückbleibt. Hermann hat das Atomgewicht des Ilmeniums bestimmt, sowohl durch eine Analyse des Chlorilmeniums, angenommen dass dieses $Il\,Cl^2$ sei, als auch durch Analyse des ilmensauren Natrons, $\dot{N}a\,\ddot{I}l$, und er hat dabei die Zahlen 782,9, 780,18 und 790,7 erhalten, wonach

1) Journ. für pract. Chemie, XL, 457.

er das Mittel davon = 786,59 als das der Wahrheit am nächsten kommende Atomgewicht annimmt. Die Ilmensäure nimmt in starker Glühhitze eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Enthält sie Schwefelsäure, so ist die gelbe Farbe intensiver. Ihr specif. Gewicht ist = 4,10 — 4,20 — 43,0. Das Ilmensäurehydrat wird zwar durch Zersetzung eines ilmensauren Alkali's mit Salzsäure erhalten, aber in diesem Falle leicht alkalihaltig, weshalb es durch Zersetzung von Chlorilmenium mit Wasser oder durch anhaltendes Auswaschen der schwefelsauren Ilmensäure bereitet werden muss. Wird Chlorilmenium mit Salzsäure und Zink behandelt, so wird es sogleich braun, und lässt man das Zink so lange einwirken, als noch freie Säure vorhanden ist, so schlagen sich braune Flocken nieder, welche Hermann für ein Oxyd hält. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird die Ilmensäure sogleich bleigrau. Schwefelilmenium, Il S^5, wird erhalten, wenn man Schwefelkohlenstoff über glühende Ilmensäure leitet, wobei sich dann Schwefelilmenium und Kohlensäure bilden. Auf nassem Wege wird es nicht gebildet. Beim Einkochen des Ilmensäurehydrats mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine durchsichtige hornartige Masse, die durch Behandeln mit Wasser aufquillt und unlösliche schwefelsaure Ilmensäure zurücklässt. Auf dieses Verhalten zu Schwefelsäure hat Hermann die Reinigung der Ilmensäure gegründet, weil sowohl die Niobsäure als auch die Tantalsäure und Pelopsäure in Schwefelsäure ziemlich löslich sind. Chlorilmenium, Il Cl^2, wird gebildet, wenn man Chlorgas über ein glühendes Gemische von Ilmensäure und Kohle leitet, wobei es sich in Gestalt von schwefelgelben Prismen absetzt. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, wobei es eine weisse Farbe bekommt

und nach Salzsäure riecht. Von Wasser wird es in Ilmensäurehydrat und in Salzsäure zersetzt, aber von concentrirter warmer Salzsäure wird es vollkommen aufgelöst. Beim Erhitzen in einem Glaskolben wird es zersetzt, indem sich anfangs ein dunkelgelbes, flüchtigeres und schmelzbareres Chlorid, $Il\,Cl^3$, und darauf $Il\,Cl^2$ sublimirt, während auf dem Boden des Kolbens ein Acichlorid zurückbleibt. Aus einer Lösung von ilmensaurem Natron schlägt Salzsäure, wenn man sie im Ueberschuss zusetzt, gewöhnliches Ilmensäurehydrat nieder, wobei jedoch zuweilen ein wenig Ilmensäure in der Lösung zurückbleibt. Das Ilmensäurehydrat löst sich in Fluorwasserstoffsäure reichlich auf, aber die Lösung wird beim Verdunsten zersetzt, was noch mehr geschieht, wenn dies bis zur Trockne fortgesetzt wird, so dass es dann nur noch theilweise in Wasser wieder aufgelöst wird. Setzt man Fluornatrium zu einer Lösung von Ilmensäure in Fluorwasserstoffsäure, so erhält man beim Verdunsten Krystalle von Fluorilmenium-Natrium. Das Ilmensäurehydrat wird nicht beim Kochen mit kohlensaurem Natron aufgelöst; wird aber die Ilmensäure mit kohlensaurem Natron zusammen geglüht, so treiben 100 Theile Ilmensäure ungefähr 28 Theile Kohlensäure aus, und die geglühete Masse, welche eine gelbliche Farbe hat, sintert zwar zusammen, aber sie schmilzt nicht. In einer starken alkalischen Flüssigkeit ist das ilmensaure Natron fast unlöslich, aber es löst sich in Wasser auf und die Lösung liefert beim Verdunsten farblose, schuppige und sehr durchsichtige Krystalle, von etwas Glasglanz. In der Luft ziehen die Krystalle Kohlensäure an und verwittern dabei. Eine Lösung des ilmensauren Natrons zieht, wenn man sie der Luft aussetzt, ebenfalls Kohlensäure an, und da-

bei setzt sich ein saures Natronsalz ab. Das neutrale Salz enthält 5 Atome Wasser $= \dot{Na}\,\ddot{Il} + 5\dot{H}$. Mit den Lösungen aller geprüften nicht alkalischen Basen gibt das ilmensaure Natron Niederschläge. Die Lösungen von saurem chromsaurem Kali, Oxalsäure und von Weinsäure bewirken in einer Lösung von ilmensaurem Natron keine Fällung, aber dagegen wird Ilmensäurehydrat durch Essigsäure daraus niedergeschlagen. In einer Lösung von ilmensaurem Natron bewirkt ein Gemisch von Galläpfeltinctur und Salzsäure einen braunen Niederschlag, aber ohne Salzsäure ist der Niederschlag viel heller, das Mittel von Rothgelb und Braun haltend. Kaliumeisencyanür und Salzsäure bilden in einer Lösung von ilmensaurem Natron einen braunen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats, wogegen unter denselben Umständen in tantalsaurem Natron ein schwefelgelber, in niobsaurem Natron ein rother und in pelopsaurem Natron ein braunrother Niederschlag gebildet wird, wie dieses aus Rose's Versuchen bekannt ist.

Bekanntlich hat Berzelius [1]) nach der Zusammensetzung des tantalsauren Baryts die Tantalsäure so zusammengesetzt angenommen, dass sie aus 3 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Radical besteht, und ausserdem nach quantitativen Bestimmungen bei der Zersetzung des Schwefeltantals durch Chlor das Atomgewicht des Tantals, vorausgesetzt, dass die Tantalsäure $= \overline{\dddot{Ta}}$ ist, zu 1148,365 berechnet. Hermann, welcher mit Grund das krystallisirte tantalsaure Natron, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Na}\,\ddot{Ta} + 5\dot{H}$, so betrachtet, dass ihm für die Entscheidung dieser Frage ein grösseres Stimmrecht eingeräumt werden müsse,

1) Berzelius' Lehrb. der Chemie. 1845. III, 1209.

als dem Barytsalz, hat nun Berzelius' Analyse berechnet mit der Annahme, dass die Säure = $\ddot{Ta}$ ist, und er hat dabei gezeigt, dass jene Zahl 1331,15 sein müsse, welche auch gut mit dem Atomgewicht übereinstimmt, welches Hermann bei der Analyse des in gelben Prismen sublimirten Tantalchlorids (dargestellt aus dem finnländischen Mineral) bekommen hat, und welches zu einem Atomgewicht für das Tantal führte = 1333,56 führte. Ebenso hat Hermann, (welcher bei der Darstellung von Niobpräparaten aus sibirischem Aeschynit ein niobsaures Natron bereitete, welches im Aeusseren zwar viele Aehnlichkeit mit ilmensaurem Natron haben soll, welches aber nach der Formel $\dot{Na}\ddot{Ni} + 7\dot{H}$ zusammengesetzt ist) durch Analyse sowohl des wasserfreien niobsauren Natrons als auch des Chlorniobiums, welches seiner Angabe nach sich theils in schwammähnlichen Massen und theils in federförmig gruppirten Prismen sublimirt, das Atomgewicht des Niobiums zu 1251,53 bestimmt.

Erkennen wir also auch Rose's Bemerkungen an in Betreff der Uebereinstimmung von Ilmensäure und Niobsäure: in dem specifischen Gewicht, in dem Verhalten beim Glühen in Wasserstoffgas, in dem Ansehen und dem Verhalten der Hydrate beim Behandeln mit Salzsäure und Zink, in der fast völligen Ausfällung aus einer alkalischen Lösung durch Salzsäure, in der Quantität von Kohlensäure, welche sie beim Glühen aus kohlensaurem Natron austreiben, (wobei nach Hermann ein basisches niobsaures Natron gebildet wird), und in dem Ansehen ihrer Natronsalze, so ist Hermann[1]) doch der Ansicht, dass hinreichende Verschiedenheiten existiren: in dem Verhalten

1) Journ. für pract. Chemie, XLII, 129.

vor dem Löthrohre, wobei die Niobsäure mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein blaues, die Ilmensäure dagegen ein bestimmt ungefärbtes Glas gibt; in dem Verhalten beim Behandeln mit Salzsäure und Zink, wodurch die Niobsäure sogleich eine schöne blaue Lösung gibt, während die Ilmensäure schmutzig blau und dann braun wird, und keine blaue Färbung entsteht, wenn der Versuch mit Chlorilmenium angestellt wird; Niobsäure löst sich leicht in warmer concentrirter Schwefelsäure und die Lösung kann mit Wasser etwas verdünnt werden, ohne dass eine Fällung stattfindet, während die Ilmensäure nicht im Geringsten von Schwefelsäure aufgelöst wird; saures schwefelsaures Niobsäure-Natron löst sich in wenig Wasser auf zu einer klaren Flüssigkeit, während dieselbe Ilmensäure-Verbindung durch die geringste Quantität Wasser vollständig zersetzt wird; saures schwefelsaures Niobsäure-Kali löst sich leicht und vollständig in warmer concentrirter Salzsäure auf, während dieselbe Ilmensäure-Verbindung ganz unlöslich ist (saures schwefelsaures Ilmensäure-Ammoniumoxyd löst sich jedoch in warmer concentrirter Salzsäure auf); Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür bewirken in den Lösungen von ilmensaurem und niobsaurem Natron ganz verschiedene Farben-Nuançen; das Atomgewicht des Ilmeniums ist 786,59, während das des Niobiums = 1251,53 ist (nach Rose soll das Niobium selbst ein noch höheres Atomgewicht haben, wie das Tantal, welches 1331,15 hat).

Wiewohl es nicht meine Absicht ist, in den mineralogischen Theil überzugehen, so glaube ich doch, bloss um das Vorkommen der seltenen hierher gehörigen chemischen Körper an neuen Fundorten nach-

zuweisen, hier erwähnen zu müssen, dass Damour[1]) den Tantalit zu Limoge in Frankreich gefunden und analysirt hat, und dass Scherer[2]) mehrere hierher gehörige Mineralien (Eukolit, Wöhlerit, Euxenit, Polykras, Niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul, krystallisirte Pechblende in Norwegen gefunden hat. Scheerer hat dabei zugleich einige chemische Charaktere für die gemengten Säuren angegeben.

Titan. Das Atomgewicht des Titans ist von Pierre[3]) einer neuen Prüfung unterworfen worden. Er begann damit, Titanbichlorid mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auszufällen. Das Titanbichlorid, Ti Cl^2, wurde durch wiederholte Rectification gereinigt, bis es einen constanten Siedepunkt angenommen hatte. Pierre zeigt, wie das Titanbichlorid durch Berührung mit der Luft zersetzt wird, und dass daher die Atomgewichts-Bestimmung als die richtigste betrachtet werden müsse, welche mit einem gegen Luftzutritt so viel als möglich geschützt gewesenen Präparat gemacht worden ist. Man kann dabei fragen, was bei dieser Zersetzung durch die Luft stattfindet? Da aber hierbei wahrscheinlich nichts anderes stattfinden kann, als dass das Titanbichlorid Feuchtigkeit anzieht, und mit dieser Salzsäure und eine dieser entsprechende Quantität Titansäure bildet, so folgt, dass das durch die Luft veränderte Titanbichlorid für einerlei Gewichtsquantität weniger Chlor enthalten muss als das frisch bereitete, und dass es folglich ein höheres Atomgewicht für das Titan geben würde. Inzwischen hat bei Pierre's Versuchen ge-

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 451.
2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 230.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 257.

rade das Entgegengesetzte stattgefunden, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Versuch	Angewandte Quantität von Ti Cl²	Verbrauchtes Silber	Danach berechnetes Atomgewicht des Titans
1	0,8215 Grm.	1,84523 Grm.	314,76
2	0,7740 „	1,73909 „	314,37
3	0,7775 „	1,74613 „	314,94
4	0,7160 „	1,61219 „	311,84
5	0,8085 „	1,82344 „	309,38
6	0,6325 „	1,42230 „	313,41
7	0,8155 „	1.83705 „	311,30
8	0,8165 „	1,83899 „	311,58
9	0,8065 „	1.81965 „	309,41.

Das Material für die drei ersten Versuche war auf das sorgfältigste gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt worden, während das für die 6 folgenden Bestimmungen verwandte durch den Zutritt der Luft mehr oder weniger verändert worden war. Da man sich jedoch bei einer kritischen Prüfung von Pierre's Versuchen nicht das niedrigere Atomgewicht erklären kann, welches die Anwendung des durch die Luft veränderten Präparats für die Analyse ergeben hat, so ist man gezwungen zu vermuthen, dass irgend ein anderer Umstand, vielleicht die Reinheit des Präparats oder die Brauchbarkeit der Methode die Ursache der Verschiedenheiten gewesen ist, so dass also doch noch das Atomgewicht des Titans als zu den vielen gehörend angesehen werden muss, welche in Zukunft noch mit aller möglichen Schärfe bestimmt werden müssen.

Ebelmen[1]) hat einige der Verbindungen des Titans untersucht, und er hat dabei einige Umstände

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 385.

wahrgenommen, welche vorher nicht bemerkt worden waren. Wird Titanbichlorid mit Wasserstoffgas zusammen einer höheren Temperatur ausgesetzt, indem man die gemengten Gase durch ein glühendes Rohr leitet, so destillirt zwar unverändertes Bichlorid über, aber zugleich setzen sich an den kälteren Theilen des Rohrs dunkel violette breite Schuppen ab, die einen starken Glanz haben, und welche ein neues Titanchlorid $= \overline{\text{Ti}}\,\overline{\text{Cl}}^3$ sind. Dieses Titansesquichlorid hat wenig Bestand, denn wird es beim Zutritt der Luft in einem Platintiegel erhitzt, so zersetzt es sich in der Art, dass Titanbichlorid weggeht, während Titansäure in dem Tiegel zurückbleibt. Dasselbe findet, wiewohl langsamer statt, wenn man es in der Luft liegen lässt, wobei es aber am Ende zerfliesst und flüssig wird. Wasser löst es mit Entwickelung von Wärme auf, die Lösung ist violettroth, wird aber in der Luft allmälig farblos, indem sich Titansäure daraus niederschlägt.

Die Lösung des Titansesquichlorids in Wasser gibt mit kaustischen Alkalien einen dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe bald nachher unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Schwarz, Blau und Weiss übergeht. Hiernach will es scheinen, dass das blaue Oxyd zwischen $\ddot{\overline{\text{Ti}}}$ und $\ddot{\text{Ti}}$ liegt, und dass es wahrscheinlich eine Verbindung von beiden ist. Kohlensaure Alkalien verhalten sich fast eben so wie die kaustischen, indem aber bei der Fällung die Kohlensäure weggeht. Schwefelwasserstoff übt keine Wirkung darauf aus, und Schwefelammonium scheint nur Sesquioxyd zu fällen. Die Lösung des Titansesquichlorids übt eine stark reducirende Wirkung aus: sie reducirt schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel; schlägt Gold, Silber und Quecksilber aus

den Salzen derselben nieder; reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen, und dasselbe geschieht auch mit Eisenoxydsalzen. Bei der Bildung des Titansesquichlorids entstehen, ausser ein wenig metallisches Titan, welches sich in Gestalt einer messinggelben Schicht an den inneren Theilen des Reductionsrohrs absetzt, auch einige goldgelbe Blätter, welche im geringen Grade flüchtig sind und sich nicht durch Wasser verändern. Ammoniak zersetzt sie mit Abscheidung eines Oxyds, und die Lösung enthält dann Chlor, woraus zu folgen scheint, dass sie eine noch niedrigere Chlorverbindung sind, wahrscheinlich $Ti\,\bar{Cl}$. Die Quantität der dabei erhaltenen Chlorverbindung war jedoch zu gering, um die Natur derselben genauer bestimmen zu können.

Erhitzt man die Titansäure anhaltend in einem Strom von völlig trocknem Wasserstoffgase (die geringste Quantität von Feuchtigkeit verhindert das Gelingen des Versuchs), so wird sie schwarz und verliert bedeutend an Gewicht. Der Gewichtsverlust stimmt nahe mit der Bildung von $\dddot{\bar{T}}$ oder Titansesquioxyd überein. Das auf diese Weise gebildete Sesquioxyd oxydirt sich schwierig beim Rösten, und Salpetersäure und Salzsäure greifen es nicht an. Von Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgelöst. Zufolge dieser Reduction der Titansäure zu Sesquioxyd durch Wasserstoffgas will es scheinen, dass die Methode, das Titaneisen durch Glühen in Wasserstoffgas zu analysiren, nicht zuverlässig ist.

Löst man Titansesquichlorid in Schwefelsäure auf, so wird beim Verdunsten eine schön violette, warzenförmig krystallinische Masse erhalten, welche schwefelsaures Titansesquioxyd ist. Im Kochen setzt sie Titansäure ab. Ein vollkommen reines Präparat hat

aus diesem Salz nicht dargestellt werden können, weshalb die Analysen desselben immer mehr Schwefelsäure gegeben haben, als aus der Formel $\ddot{T}i\,\dddot{S}^3$ folgt.

Ebelmen hat mehrere misslungene Versuche angestellt, um durch Behandeln der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme ein Schwefeltitan von constanter Zusammensetzung zu bekommen. Wiewohl dabei ein bald schwärzeres, bald dunkelgrüneres Product erhalten wird, so hat er doch gezeigt, dass das dadurch erhaltene Schwefeltitan in seiner Zusammensetzung mehr mit der Formel $Ti^2\,S^3$ als mit $Ti\,S^2$ übereinstimmt. Inzwischen hat Ebelmen ein $Ti\,S^2$ auf die Weise dargestellt, dass er Titanbichlorid und Schwefelwasserstoff zusammen durch ein stark glühendes Rohr leitete, wobei es sich in grossen, krystallinischen Schuppen von starkem und dem Musivgold ähnlichen, messinggelben Metallglanz absetzte. In der Luft veränderte es sich allmälig unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Es löste sich weder in Salzsäure noch in verdünnter Schwefelsäure, aber Königswasser löste es vollständig auf, was nicht der Fall mit dem ist, welches durch Behandeln der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Beim Erhitzen in der Luft verwandelt es sich in Titansäure, welche dabei die Schuppenform des Sulfurets behält.

Unterscheidung der galvanischen Vergoldung von einer anderen.

Barral [1]) hat eine Methode angegeben um zu prüfen, ob ein Gegenstand auf trocknem Wege mittelst Quecksilber oder ob er auf galvanischem Wege vergoldet worden ist. Man löst nämlich den vergoldeten Gegenstand in verdünnter Salpetersäure auf, wobei das Gold in feinen Blättern ungelöst zurückbleibt. War nun die Vergoldung auf trocknem Wege

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 354.

geschehen, so sind diese Goldblätter auf der Aussenseite, d. h. auf der Seite, welche nicht mit dem vergoldeten fremden Metall in Berührung gewesen war, rein goldgelb, während sie auf der Innenseite eine mehr oder weniger rothbraune Farbe haben. Diese rothbraune Farbe rührt davon her, dass das Quecksilber auf der Innenseite ein wenig von dem fremden Metall aufgelöst hat, und dass folglich beim Auflösen in Salpetersäure ein feiner zertheiltes Gold hervortritt. Hat die Vergoldung auf nassem Wege stattgefunden, so sind die in Salpetersäure unlöslichen Goldblätter auf beiden Seiten vollkommen goldgelb.

Goldoxyd.

Figuier [1]) hat alle bis jetzt angegebenen Bereitungsmethoden des Goldoxyds geprüft, wobei er fand, dass sie sämmtlich eine zu geringe Ausbeute liefern, und er hat daher folgende Darstellungsweise für dieses jetzt technisch und pharmaceutisch sehr gebräuchliche Oxyd angegeben: Man löst Gold in der 4fachen Gewichtsmenge Königswasser auf, verdunstet die Lösung bis zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser wieder auf und verdunstet die Lösung noch ein Mal bis zur Trockne, um so viel wie möglich alle überschüssige Säure zu entfernen. Nach Wiederauflösung des Goldchlorids in Wasser setzt man so viel chlorfreies kaustisches Kali zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, und darauf so viel von einer Lösung von Chlorbarium, dass der anfangs gelbgrüne Niederschlag von goldsaurem Baryt in Folge gefällter Baryterde in Weiss übergeht. Dann ist alles Gold ausgefällt, und der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen, mit Salpetersäure behandelt und damit einige Minuten lang gekocht, um

1) Journ. für pract. Chem. XII, 401.

alle Baryterde auszuziehen. Nachdem dann das ungelöste Goldoxyd gehörig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden ist, hat man ein reines Product. Es darf nicht in höherer Temperatur im Wasserbade getrocknet werden, weil es dabei einem Theil nach zersetzt wird.

Geschmolzenes Iridium und Rhodium.

Hare[1]) hat Iridium und Rhodium vor dem Knallgasgebläse geschmolzen und er hat dabei gefunden, dass sich diese beiden Metalle mit einem Messer etwas schneiden lassen, wiewohl sie sehr hart und fast unschmiedbar sind. Das Iridium hat nach dem Schmelzen die blassgelbe Farbe des Antimons und ein specif. Gewicht = 21,8. Das Rhodium ist dagegen in der Farbe mehr dem Wismuth ähnlich und hat ein specif. Gewicht = 11,0.

Verbindungen des Iridium-sesquichlorids.

Claus[2]) hat seine Untersuchungen über die Metalle fortgesetzt, welche in den Platinerzen vorkommen. Da es nach früheren Versuchen bekannt war, dass schweflige Säure das Platinchlorid zu Chlorür und das Iridiumchlorid zu Sesquichlorür reducirt, so hat nun Claus unsere Kentnisse in dieser Beziehung erweitert durch Untersuchung der Producte, welche bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf einige Doppelsalze der hierhergehörigen Metalle entstehen.

Leitet man schweflige Säure so lange in ein mit Wasser angerührtes Kalium-Iridiumchloridsalz, bis sich alles mit olivengrüner Farbe aufgelöst hat, so reducirt sich das Chlorid zu Sesquichlorür. Enthielt das Kalium-Iridiumchloridsalz Einmengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium, so bleiben diese Metalle ungelöst zurück, so dass Claus

1) Revue scientifique. XXVII, 223.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 337.

diese Behandlung mit schwefliger Säure als die einzig sichere Methode betrachtet, ein reines Iridiumpräparat darzustellen. Setzt man dann zu der sauren olivengrünen Lösung eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so entsteht alsbald, in Folge der Schwerlöslichkeit des neu gebildeten Salzes in der mit anderen Salzen gesättigten Auflösung ein krystallinischer Niederschlag von olivengrüner Farbe, welcher aus kleinen diamantglänzenden Prismen besteht, die Kalium-Iridiumsesquichlorür sind, zusammengesetzt nach der Formel $3K\,Cl + Ir\,Cl^3 + 6\dot{H}$. Dieses Salz verwittert leicht, wobei die Krystalle an der Oberfläche hellgrün werden. Es ist unlöslich in Spiritus, aber leicht löslich in Wasser mit olivengrüner Farbe. Die Lösung in Wasser kann bis zur Trockne verdunstet werden, ohne dass sich das Salz zersetzt, was nicht der Fall ist mit dem Chloridsalz, welches dabei eine tief grüne Farbe annimmt. Durch Alkalien wird es schwierig zersetzt; wird aber eine solche Lösung verdunstet, so scheidet sich nur, unter Absorption von Sauerstoff, Iridiumoxydhydrat ab. Durch Königswasser wird es leicht in Chloridsalz verwandelt. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu der Lösung desselben, so schlägt sich ein Doppelsalz nieder = $3Ag\,Cl + Ir\,Cl^5$. Dieses Silber-Iridiumsesquichlorürsalz wird auch niedergeschlagen (wahrscheinlich unter Entwickelung von Sauerstoff), wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von Kalium-Iridiumchlorid setzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaustischem Ammoniak; behandelt man es aber einige Tage lang mit starkem Ammoniak, so löst sich ein Theil auf, während das Ungelöste in ein glänzendes krystallinisches Pulver von hellgrüner, sich etwas ins Grüne ziehender Farbe verwandelt. Unter

einem Mikroscope sieht man, dass die Krystalle von diamantglänzenden Rhomboedern ausgemacht werden.

Rothes Salz. Löst man 1 Theil Kalium-Iridiumsesquichlorür in 12 Theilen Wasser auf, setzt dann eine Lösung von ½ Theil kohlensaurem Kali hinzu, welche vorher mit schwefliger Säure gesättigt worden ist, und erhitzt man alles zusammen in einer Porcellanschale so lange, bis die olivengrüne Farbe in eine rothe übergegangen ist, so erhält man, wenn die Masse einige Tage ruhig stehen gelassen wird, ein Salz, welches auskrystallisirt. Hat sich dabei ein weisser pulverförmiger Körper gebildet, so wird dieser durch Abschlämmen entfernt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser sieht man, dass das Salz krystallisirt ist und kleine fleischrothe, sechsseitige Prismen bildet. Es hat einen süsslichen Geschmack, und wird durch warmes Wasser zersetzt, weshalb es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Auch wird es langsam im Glühen zersetzt, einen Rückstand hinterlassend, welcher, ausser von Iridium, von gleichen Atomgewichten schwefelsauren Kali's und Chlorkaliums ausgemacht wird. Von Kali-haltigem Wasser wird es leichter aufgelöst als von reinem, und beim Erwärmen wird die im Anfange hellgelbe Lösung dunkelgrün, aber sie wird wieder gelb und setzt einen weissen flockigen Körper ab, wenn man sie mit Salpetersäure versetzt. Wird das Salz lange Zeit mit Kali gekocht, so scheidet sich blaues Iridiumoxydhydrat ab. Durch Königswasser wird es langsam in Iridiumchloridsalz verwandelt. Beim Erwärmen bis zu + 180° verliert das Salz sein Wasser. Claus hat bei der Analyse dieses Salzes gefunden, dass die Bestandtheile desselben in einem solchen relativen Verhältnisse darin enthalten sind, um durch

die Formel $4\dot{K}\ddot{S} + Ir\,Cl^3 + 12\dot{H}$ repräsentirt werden zu können. Aber da er nicht glaubt, dass diese Formel eine Erklärung für die Bildung des gleich folgenden Salzes gestattete, wobei, wie er sich vorstellt, nur die eine Hälfte von dem schwefligsaurem Kali in Chlorkalium verwandelt werde, wenn man dieses Salz mit Salzsäure behandelt, so nimmt er die wahre Zusammensetzung des Salzes zu $(2\dot{K}\ddot{S} + 2K\,Cl) + (2\dot{I} + \begin{Bmatrix}2\ddot{S}\\ Cl\end{Bmatrix}) + 12\dot{H}$ an, worin also Iridiumoxydul mit einer Art Dithionsäure verbunden ist, worin 1 Atom Sauerstoff gegen 1 Doppelatom Chlor ausgewechselt worden ist. Inzwischen sind meiner Ansicht nach keine Beweise angeführt worden, nach denen darin kein Sesquichlorür enthalten sein würde, und da das Verhalten dieses Salzes gegen Salzsäure als die Folge einer ganz neuen Metamorphose angesehen werden kann, so kann ich nur der zuerst angeführten Formel $= 4\dot{K}\ddot{S} + Ir\,Cl^3 + 12\dot{H}$, oder auch der Formel $= 6\dot{K}\ddot{S} = + 6K\,Cl + Ir\,Cl^3 + = 2\ddot{I}r\,\ddot{S}^3 + 36\dot{H}$ den Vorzug geben, welche letztere zugleich die Bildung des jetzt folgenden Salzes erklärt.

Ein zweites rothes Salz, welches eine intensivere Farbe als das vorhergehende hat, schiesst in Diamantglänzenden Prismen an, wenn man das vorhergehende Salz in Salzsäure auflöst und die Lösung etwas verdunstet, wobei man eine gelbe Lösung erhält und schweflige Säure während des Verdunstens entwickelt wird. Das neue Salz hat einen süssen, zusammenziehenden Geschmack, löst sich mit gelber Farbe in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol. Befeuchtet man die Krystalle mit Wasser, so vereinigen sie sich damit, indem sie undurchsichtig und gelb

werden, und zugleich auch ihren Glanz verlieren. Beim Erhitzen geht schweflige Säure weg, mit Zurücklassung von Iridium und Chlorkalium. Bei + 180° verliert das Salz sein Wasser, durch Alkalien wird es schwierig zersetzt, und durch Königswasser verwandelt es sich nach längerer Einwirkung in Iridiumchloridsalz. Claus repräsentirt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $= 4K\,Cl' + 2\dot{Ir} + \left.\begin{matrix}2\ddot{S}\\ Cl\end{matrix}\right\} + 4\dot{H}$, welche ich in $12K\,Cl + Ir\,Cl^3 + 2\dddot{Ir}\,\ddot{S}^3 + 12\dot{H}$ verwandeln will.

Eine bernsteingelbe, terpenthinähnliche Verbindung ist schwierig darzustellen. Sie wird jedoch erhalten, wenn man die Mutterlauge, woraus das zuerst angeführte rothe Salz auskrystallisirt ist, bis zu einem kleineren Volum verdunstet, wobei sich gewöhnlich noch ein wenig von dem rothen Salz und auch ein wenig von einem weissen Salze absetzt, wovon die Flüssigkeit klar abgegossen und dann weiter verdunstet wird. Verdünnt man sie dann mit vielem Wasser, so scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher, wenn man ihn in der Flüssigkeit erwärmt, sich darin auf dem Boden der Verdunstungsschale als eine klebrige Masse ansammelt. Um diese von dem zugleich mitgefällten weissen Salze zu befreien, so muss man die Flüssigkeit so lange aufkochen, bis sich alles wieder aufgelöst hat und die Lösung noch heiss filtriren. Einige Tage nachher hat sich dann die Verbindung in Gestalt einer durchsichtigen, schön bernsteingelben, terpenthinähnlichen Masse wieder abgeschieden. Beim Trocknen wird sie zu einer amorphen, spröden, durchsichtigen Substanz, die beim Zerreiben ein olivengrünes Pulver gibt. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem sich ein Theil davon

auflöst und ein anderer Theil in das gleich hierauf folgende Salz verwandelt. Claus gibt dafür die Formel $4\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{I}r + \begin{cases} 2\ddot{S} \\ Cl \end{cases}$, welche nach anderen Ansichten gedeutet in $12\dot{K}\ddot{S} + Ir\,Cl^3 + \ddot{I}r\,\ddot{S}^3$ umgesetzt werden muss.

Ein weisses Iridiumsalz, zusammengesetzt aus zweifach schwefligsaurem Iridiumoxydul und schwefligsaurem Kali (Claus) bildet sich gleichzeitig mit dem vorhergehenden bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Kalium-Iridiumsesquichlorür. Es wird erhalten, wiewohl in geringer Menge, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das rothe Salz angeschossen ist, mit vielem schwefligsaurem Kali vermischt und verdunstet, wobei es sich pulverförmig absetzt. Es wird dann so lange ausgewaschen, bis sich der Niederschlag durch Chlorbarium in dem Waschwasser vollkommen in Salzsäure wieder auflöst. Die neue Verbindung ist dann ein weisses krystallinisches Pulver, welches geschmacklos und in Wasser fast unlöslich ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst, wobei es in das nachher folgende Salz übergeht. In Kalilauge löst es sich leichter auf als in reinem Wasser, und die Lösung zersetzt sich durch längeres Kochen, wobei blaues Iridiumoxydhydrat niederfällt. Claus gibt für dieses Salz die Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{I}r\,\ddot{S}^2 + 5\dot{H}$, deren Sonderbarkeit er selbst einräumt, da sich das Iridiumoxydul darin zu einem saureren Salz verbunden befindet, als das Kali. Ungeachtet danach die empirische Formel sehr richtig sein kann, so kann man doch a priori einsehen, dass die rationelle in Zukunft ein anderes Ansehen erhalten wird. Inzwischen will ich

darüber keine Vermuthungen aufstellen, sondern nur im Vorbeigehen die Frage hinwerfen: ist hier nicht ein bisher noch unbekannter Oxydationsgrad des Schwefels vorhanden, z. B. $S^4 O^7$, wodurch das Glied $\dot{I}r \dot{S}^2$ ein basisches Salz $= \ddot{I}r S^4 O^7$ würde? Dieselbe Frage gilt auch für mehrere von den folgenden Salzen.

Zweifach-schwefligsaures Iridiumoxydul mit Chlorkalium $= 3K Cl + \dot{I}r \dot{S}^2$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Salzsäure auflöst, wobei eine hellgelbe Lösung erhalten wird, aus welcher das neue Salz beim Verdunsten in blassgelben Prismen anschiesst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und hat einen stechenden, etwas süssen und zusammenziehenden Geschmack.

Osmium. Bei dieser Gelegenheit hat Claus auch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kalium-Osmiumchlorid untersucht. In der Kälte übt die schweflige Säure keinen Einfluss auf dieses Salz aus, und werden die Lösungen derselben zusammen erhitzt, so scheidet sich zwar ein wenig schwarzes Osmiumoxyd ab, aber aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten nichts anderes, als unverändertes Kalium-Osmiumchlorid. Wird dagegen eine Lösung von diesem Salze mit schwefligsaurem Kali behandelt, so färbt sie sich zuerst dunkel, darauf hellroth, und zuletzt wird sie farblos, wobei dann bald ein weisser, pulverförmiger Niederschlag entsteht, welcher von der neu gebildeten Verbindung ausgemacht wird. Dieses Salz bildet ein leichtes, talkerdeähnliches, weisses, aber etwas sich ins Rosenrothe ziehendes Pulver, welches aus kleinen, schuppenähnlichen Krystallen zu bestehen scheint. Es ist höchst schwerlöslich in Wasser und hat keinen bemerkbaren Geschmack. Es wird schon bei $+ 180^\circ$

zersetzt und nimmt dabei eine schmutzig violette Farbe an. Die Zusammensetzung kann, ähnlich wie die des entsprechenden Iridiumsalzes, mit der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{O}s\ddot{S}^2 + 5\dot{H}$ repräsentirt werden. Wird dieses Salz mit Salzsäure behandelt, so bekommt man ein braunrothes, krystallinisches Salz, welches sehr leicht löslich ist und einen scharfen Geschmack besitzt. Die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel $3K\text{Cl} + \dot{O}s\ddot{S}^2$ ausgedrückt werden.

Ruthenium. In der Kälte wirkt schweflige Säure wenig auf eine Lösung von Kalium-Rutheniumsesquichlorür. Wird eine Lösung davon mit schwefligsaurem Kali erhitzt, so wird sie nicht farblos, sondern sie nimmt eine mehr rothe Farbe an, und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein wenig von einem pulverförmigen, isabellgelben Niederschlag ab. Durch Verdunsten bis zur Trockne, Wiederauflösen in Wasser und durch neues Verdunsten wird noch mehr davon erhalten, während die Flüssigkeit stets stark orangefarben bleibt. Wiederholt man das Verdunsten und Wiederauflösen mehrere Male, so erhält man zuletzt einen fast weissen Niederschlag, von dem Claus glaubt, dass er dieselbe Zusammensetzung habe, wie die der anderen Platinmetalle, aber er hat ihn nicht untersucht. Die isabellgelbe Verbindung ist von ihm analysirt worden, und er hat gefunden, dass die Zusammensetzung mit der Formel $\dot{K}\ddot{S} + \dot{R}u\ddot{S}$ repräsentirt werden kann.

Platin. Durch eine anhaltende Behandlung von Platinchlorid mit schwefliger Säure und durch nachheriges Sättigen der Lösung mit Kali hat Claus einige neue Verbindungen dargestellt, aber diese doch nicht genauer untersucht. Wird dagegen Kalium-Platinchlorid

mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali in der Wärme behandelt, so löst sich das erstere Salz in der Flüssigkeit ohne Farbe auf, und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher die neue Verbindung ausmacht. Das auf diese Weise gebildete Salz ist sehr ähnlich dem Osmiumsalz, schwerlöslich und geschmacklos. Es enthält jedoch nur halb so viel Wasser, welcher Umstand hier wichtig ist für die Weise, nach welcher die rationelle Zusammensetzung dieser Salze zu betrachten ist, indem er ausweist, dass die Elemente in den vorgeschlagenen Formeln wenigstens verdoppelt werden müssen. Gegen Salzsäure verhält es sich ebenfalls abweichend von dem Osmiumsalz, weil die schweflige Säure dadurch vollständig ausgetrieben und dabei Kaliumplatinchlorür gebildet wird. (Enthält jedoch das Salz Platinoxydul, so kann dabei nur Chlorür gebildet werden). Claus repräsentirt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}^2 + 2\frac{1}{2}\dot{H}$.

Als Hittorf[1]) einen galvanischen Strom durch schmelzenden Kalisalpeter leitete, machte er die Beobachtung, dass, wenn der negative Pol von Platin ausgemacht wurde, in dem geschmolzenen Salpeter fortwährend eine tief blaue Flüssigkeit niederfloss, welche aber sogleich darauf in gelbes und grünes Oxyd überging, die dann beide in dem flüssigen Salpeter suspendirt blieben. Beim Erkalten und wenn das Salz Feuchtigkeit anzieht, verwandelt sich das grüne Oxyd in gelbes. Etwas Analoges bemerkte er, wenn Gold unter denselben Umständen als negativer Pol angewandt wurde. Aus diesen Umständen

1) Poggend. Ann. LXXII, 481.

schliesst er auf die Bildung von neuen Oxyden des Platins und Goldes.

Pettenkofer[1]) hat gezeigt, dass Platin in ganz altem Silber vorkommt, und er hat es dadurch wahrscheinlich gemacht, dass dieses Metall allgemeiner verbreitet ist. Er zieht es aus dem Rückstande, welcher beim Lösen von Münz-Silber zurückbleibt, durch Legiren desselben mit Silber und Lösen in Salpetersäure, worin sich das Platin auch mit auflöst. Nachdem dann das Silber durch Salzsäure aus der Lösung niedergeschlagen worden ist, wird die filtrirte Flüssigkeit concentrirt und mit Salmiak vermischt, wodurch sich nun Platinsalmiak abscheidet. Da hier jedoch der Einwurf gemacht werden kann, dass der grössere Theil des im Welthandel vorkommenden Silbers aus amerikanischen Bergwerken herrührt, wo es zugleich mit Platin vorkommt, so ist die Frage noch nicht als entschieden anzusehen. Inzwischen hat der Herzog Max von Leuchtenberg[2]) durch eine Mittheilung, nach welcher das Platin auch in einem grossen Theil des sibirischen Kupfers gefunden worden ist, der Vermuthung Pettenkofer's eine Unterstützung verschafft. Der Herzog fand nämlich das Platin zusammen mit Silber, Gold, Selen und Zinn auf der Anode oder dem elektronegativen Pole angesammelt, als er bei der von ihm errichteten grossen galvanoplastischen Fabrik in Petersburg einen Kupfervitriol zersetzte, welcher aus sibirischem Kupfer bereitet worden war, dessen Erz jedoch auch Platin führend sein kann.

Auflösung des Platinerzes.

Hess[3]) hat bemerkt, dass die Kosten bei der

1) Buchn. Repert. XLVII, 72

2) Journ. für pract. Chem. XLI, 222.

3) Daselbst, XL, 498.

Bearbeitung des Platinerzes hauptsächlich dadurch veranlasst werden, dass das Erz so schwierig durch Königswasser angegriffen wird, und er hat daher vorgeschlagen, dasselbe vor der Bearbeitung mit Zink zusammen zu schmelzen. Dadurch bekommt man eine homogene spröde Masse, welche pulverisirt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, worin sich das Zink und der grösste Theil des Eisens auflöst. Der Rückstand welcher nun fein zertheilt ist, wird mit Salpetersäure behandelt, welche Eisen, Blei und etwas Palladium auflöst, und darauf mit Königswasser, worin sich das zurückgebliebene Platin nun sehr leicht auflöst. Setzt man dabei viele Salzsäure hinzu, so löst sich auch bedeutend Osmium-Iridium auf, weshalb dieses vermieden werden muss.

Palladium. Fischer [1]) hat einige qualitative Untersuchungen über das Verhalten des Palladiums zu einigen Säuren und das der Lösungen zu Alkalien angestellt. In Folge der Eigenschaft des Palladiums, sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung und unter Bildung von salpetriger Säure aufzulösen, wobei die Lösung bald gesättigt wird, nimmt Fischer an, dass sich zuerst salpetrigsaures Palladiumoxydul bilde, und dass dieses dann durch die freie Salpetersäure zersetzt werde. Um das salpetersaure Salz darzustellen, so muss deshalb die Lösung in einem offenen Gefässe ausgeführt werden, damit die salpetrige Säure leichter davon wegdunsten kann. Durch Verdunsten der Lösung über kaustischem Kalk wird das salpetersaure Salz erhalten, dessen Lösung in Wasser ein basisches Salz absetzt, nicht bloss beim Verdünnen mit Wasser, wie Kane angegeben hat, sondern auch wenn man sie

---

1) Poggend. Ann. LXXI, 431.

längere Zeit ruhig stehen lässt, nach welcher die Flüssigkeit nur noch eine Spur von Palladium enthält. Wird die Lösung in Salpetersäure in der Wärme verdunstet, selbst bei nur + 25° — + 30°, so bleibt viel basiches Salz ungelöst, wenn man den Rückstand mit Wasser übergiesst, und die Quantität des Ungelösten ist dabei um so grösser, je höher die Temperatur bei der Verdunstung war. Die Bildung dieses basischen Salzes wird beschleunigt, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes in Wasser mit Kochsalz, Salpeter und selbst mit Salpetersäure versetzt. Von Schwefelsäure wird das cohaerente und geschmiedete Palladium wenig angegriffen, während dagegen das poröse und pulverförmige in der Wärme sehr leicht und unter Entwickelung von schwefliger Säure davon aufgelöst wird, wobei sich ein Theil von dem gebildeten Salze als ein braunes Pulver absetzt. Die überschüssige Schwefelsäure kann in der Wärme nicht davon abgeraucht werden, ohne dass sich das Salz dabei zersetzt. Von Salzsäure wird das geschmiedete Palladium unbedeutend aufgelöst, das pulverförmige dagegen leichter, wiewohl auch langsam und mit Unterstützung von Wärme. Leitet man Chlorgas in die Lösung, so geschieht die Auflösung des Metalls rascher. Durch Verdunsten wird das Salz in prismatischen Krystallen von rothbrauner Farbe erhalten. Es wird leicht basisch. Ist es vorher wasserfrei, so bildet sich leicht Subchlorür. Das wasserfreie Salz wird nicht, wie das salpetersaure Salz, in der Luft feucht. Hat man die Lösung des Palladiums durch einen Zusatz von Salpetersäure erleichtert, so ist es nachher fast unmöglich, das Salz von Salpetersäure zu befreien, selbst durch einen Zusatz von vieler Salzsäure. Andere Säuren lösen Palladium nicht auf.

Kali und Natron schlagen ein basisches Salz nieder, wenn man sie zu einer Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul setzt, und der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Alkali. Wird der Niederschlag mit mehr Kali gekocht, so wird die Säure ausgezogen mit Zurücklassung von Oxydulhydrat. Geschieht die Fällung aus einer Lösung von Palladiumchlorür, so wird ebenfalls ein basisches Salz niedergeschlagen, aber dieser Niederschlag löst sich in überschüssigem Alkali vollkommen und mit hellbrauner Farbe auf.

Kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, aber im Sieden wird alles Palladiumoxydul als basisches kohlensaures Salz mit brauner Farbe niedergeschlagen.

Kaustisches und kohlensaures Ammoniak verhalten sich ähnlich aber ganz verschieden von den fixen Alkalien. Aus der Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls wird ebenfalls das braune basische Salz niedergeschlagen, welches in überschüssigem Ammoniak löslich ist, aber es bleibt doch viel Palladium in der Lösung zurück, welche nun farblos ist. In dem schwefelsauren Salze bewirkt Ammoniak einen Niederschlag, welcher aber in dem überschüssigen Alkali auflöslich ist. In einer Lösung von Palladiumchlorür wird durch Ammoniak ein brauner Niederschlag gebildet, welcher in einem Ueberschusse des Alkali's auflöslich ist. Werden die ammoniakalischen Lösungen der Palladiumsalze verdunstet, so erhält man weisse, prismatisch krystallisirte Ammoniak-Verbindungen, welche von 1 Atom Salz mit 2 Atomen Ammoniak ausgemacht werden. Die gelben Verbindungen, welche hierbei erhalten werden, bestehen aus 1 Atom Salz und 1 Atom Ammoniak. Fischer hat

auf ein rothes Palladiumchlorür-Ammoniaksalz aufmerksam gemacht, welches dieselbe Zusammensetzung hat wie das gelbe, und welches erhalten wird, wenn man die Ammoniaklösung längere Zeit kocht. Das gelbe Salz kann durch Kochen mit Ammoniak in das rothe verwandelt werden, und das rothe umgekehrt in das gelbe durch Behandeln mit Salzsäure. Fischer hat auch gelbe prismatische Doppelsalze von salpetrigsaurem Palladiumoxydul mit salpetrigsaurem Kali und Natron hervorgebracht, indem er eine reine Chlorürlösung so lange mit salpetrigsaurem Kali oder Natron vermischte, bis die braune Farbe in Gelb übergegangen war, und die Flüssigkeit dann verdunstete.

Die Angaben, nach welchen phosphorsaure und weinsaure Salze Niederschläge in Palladiumoxydulsalz-Lösungen hervorbringen sollten, konnte Fischer nicht bestätigt finden, gleichwie auch nicht die Fällbarkeit derselben durch Gerbsäure und Ameisensäure. Nur oxalsaures Kali bewirkt einen Niederschlag von braungelben, haarförmigen Fäden, welche ein Doppelsalz von oxalsaurem Palladiumoxydul und oxalsaurem Kali sind.

Fischer gibt an, dass eine Lösung von Zinnchlorür ein empfindliches Reagens auf Palladium ist, und dass dadurch ein brauner Niederschlag bewirkt wird, welcher noch in einer Lösung entsteht, welche nur $\frac{1}{100000}$ von dem Metall enthält. Diese Reaction ist also eben so gut, wie die braune Färbung, welche Palladiumsalze beim Behandeln mit Jodkalium erhalten.

Irisiren des Silbers.

Brewster machte 1829 die interessante Entdeckung, dass das Farbenspiel, welches die Perlmutter in Folge ihrer zartgefurchten Oberfläche darbietet, auf andere Körper, wie Blei, Zinn, schwarzes Lack u. s. w. übertragen werden kann, wenn man die Perl-

mutter darin abdrückt. Das so hervorgebrachte Farbenspiel verschwindet jedoch bald wieder, wenn sich die Oberfläche oxydirt. Brockelsby[1]) hat nun eine Methode angegeben, um dasselbe etwas dauerhafter zu machen. Er drückt die auf der Innenseite gut polirte Muschel in leicht flüssigem Metall ab, welches so lange geschmolzen worden, dass man keine Luftblasen mehr darin bemerkt, und welches dann von der Oxydhaut aufs Sorgfältigste befreit worden ist. Nach dem Erkalten nimmt er die Muschel weg, setzt das Metall so schnell, dass es in der Luft nicht anlaufen kann, in Berührung mit dem negativen Pol einer kleinen galvanischen Batterie, und bringt es in eine Lösung von Cyansilber, worin es sich dann in kurzer Zeit mit einer dünnen Silberschicht überzieht. Nimmt man nun das Silberhäutchen ab, so zeigt dies sehr genau das Farbenspiel der Perlmutter.

Verhalten der Quecksilberlösungen gegen Zink.

H. Rose[2]) gibt an, dass Quecksilber aus einer Lösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Quecksilberoxyd vollständig durch Zink niedergeschlagen wird, wenn man vorher Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt, um die Fällung von basischen Salzen zu verhindern, und dass es dabei in grauen Kügelchen abgeschieden wird, ohne sich mit dem Zink zu vereinigen. Eben so verhält sich Zink zu einer Lösung von Quecksilberchlorid; hat man aber vorher Salzsäure zugesetzt, so wird der eingesteckte Zinkstreifen blank und es entwickelt sich kein Wasserstoffgas. In diesem Falle schlägt sich das Quecksilber nicht vollständig nieder, auch nicht in Gestalt von kleinen grauen Kugeln, sondern es amalgamirt

1) Poggend. Ann. LXX, 204.
2) Poggend. Ann. LXX, 311.

sich mit dem Zink. Das Phänomen stellt sich ganz eigenthümlich dar, wenn man in Salzsäure, worin sich Zink mit starker Gasentwickelung auflöst, eine Lösung von Quecksilberchlorid giesst, indem durch diese die Gasentwickelung sofort aufgehoben wird. Eisen fällt Quecksilber aus, und zwar vollständig aus den Oxyd-Lösungen in Schwefelsäure und in Salpetersäure, so wie auch aus der Lösung von Quecksilberchlorid, und in dem letzten Falle verhindert ein Zusatz von Salzsäure die Entwickelung von Wasserstoffgas nicht, was darin seinen Grund hat, dass sich das Eisen nicht amalgamirt. Zink schlägt zwar das Quecksilber aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul nieder, aber dagegen nicht aus Quecksilberchlorür oder basischem schwefelsauren Quecksilberoxydul, wenn man sie mit Wasser anrührt und dann Stücke von Zink hineinbringt.

Gewinnung des Kupfers im Grossen.

Bei der Darstellung von Kupfer im Grossen scheinen Rivot und Philipps[1]) an der von Napier zuerst angewandten Methode bedeutende Verbesserungen dadurch gemacht zu haben, dass sie metallisches Eisen und beim Ausschmelzen eine niedrigere Temperatur anwenden, wodurch sie die grösste Quantität Kupfer gewinnen, ohne vorher einen Kupferstein zu bereiten. Dadurch wird auch das schon beim ersten Schmelzen ausgebrachte Kupfer mit nicht mehr Eisen verunreinigt erhalten, als dass dieses kaum nur $\frac{1}{2}$ Procent beträgt. Die bei dem Processe sich bildende Schlacke soll jedoch noch ungefähr 0,6 Proc. Kupfer enthalten, was also verloren geht.

Nickelhaltige Kupferproducte.

Wille[2]) hat mehrere der nickelhaltigen Producte,

1) Comptes rend. XXV, 739.

2) Journ. für pract. Chemie, XLII, 189.

welche in hessischen Kupferhütten erhalten werden, chemischen Analysen unterworfen. Da aber dieser Gegenstand der eigentlichen Hüttenkunde angehört, so glaube ich, hier nur darauf hinweisen zu müssen. Alle Analysen stellten einen bedeutenden Gehalt an Nickel in dem sogenannten Krätzkupfer heraus.

Eisenoxydoxydul.

Die von Döbereiner zuerst gemachte Beobachtung, dass der natürliche Spateisenstein beim Erhitzen ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas entwickelt, mit Zurücklassung eines Eisenoxyd-haltigen Eisenoxyduls, ist von Glasson [1]) genauer untersucht worden. Derselbe hat gezeigt, dass das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd stets veränderlich ist, vom Anfang des Erhitzens an bis zur Vollendung und dass sich die Quantität von Kohlenoxyd dabei fortwährend vermehrt. Wurde der Versuch in einem, den Zutritt der Luft abschliessenden Gefässe angestellt, so blieb zuletzt ein Eisenoxydul zurück, welches nach der Formel $\ddot{Fe} + 4\dot{Fe}$ zusammengesetzt war. Dieselbe Verbindung hat bekanntlich Berthier schon früher als im Hammerschlag vorhanden angenommen.

Kohlehaltiges Eisen.

Karsten [2]) hat den Kohlegehalt in dem weissen und in dem von abgeschiedenen Graphit vollkommen freien, spiegelglänzenden Gusseisen von der Saynerhütte bei Bendorf am Rhein nach verschiedenen Methoden bestimmt, und er hat dabei folgende Procente von der Kohle erhalten:

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd	4,2835
— — — $\dot{K}\,\ddot{\bar{Cl}}$ oder $\dot{Pb}\,\ddot{\bar{Cr}}$	5,7046
— — — — —	5,6987

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 89.

2) Journ. für pract. Chem. XL, 229.

Durch Zersetzung mit Kupferchlorid	5,5523
— — — — —	5,6978
— Zersetzung mit sublimirtem Eisenchlorid	5,4232
— — mit auf nassem Wege bereitetem Eisenchlorid	5,2867
— — mit Chlorsilber	5,6056
— — — — —	5,7234.

Zugleich gibt Karsten an, dass ein Stabeisen 0,5 — 0;65 Procent Kohle enthalteu kann, ehe es so hart wird, dass es an einem Feuersteine Funken gibt, und dass also dieser Gehalt an Kohle die Grenze zu bezeichnen scheint, über welchem hinaus es in Stahl übergeht. Ist aber das Eisen mit Silicium, Schwefel, Phosphor oder anderen Körpern verunreinigt, so kann es um so weniger Kohle aufnehmen, je grösser diese Verunreinigung, ehe es am Stein Funken gibt.

Wenn der Gehalt an Kohle bis zu 1,4 — 1,5 Procent steigt, so scheint ein Stahl gebildet zu werden, welcher nach dem Härten mit der grössten Härte auch die grösste Festigkeit in sich vereinigt. Wird der Gehalt an Kohle grösser, so vergrössert sich zwar die Härte des Stahls, aber dagegen vermindert sich die Schweissbarkeit und Festigkeit desselben, und bei 1,9 Proc. Kohle kann es unter einem Hammer kaum mehr geschmiedet werden, und bei 2 Procent zerfällt es völlig in der Hitze unter dem Hammer. Bei diesem Gehalt an Kohle steht es an der Grenze von Gusseisen, wiewohl es in der Kälte noch ein wenig geschmiedet werden kann, und es scheidet keine Kohle als Graphit ab, wenn man es bis zum Glühen erhitzt und dann sehr langsam erkalten lässt. Wird die Quantität von Kohle noch mehr vergrössert, so geht es in Gusseisen über, und es wird immer wei-

sser, bis zuletzt der Kohle-Gehalt auf 5,93 Proc. gestiegen ist.

Arsenik, Phosphor u. s. w. in Eisen.

Nachdem Walchner's Entdeckung des Arseniks in vielen jüngeren Eisenerzen in den letzteren Jahren viele Aufmerksamkeit erregt hat, gibt jetzt Schafhäutl[1]) an, dass er schon vor mehreren Jahren einen Aufsatz publicirt habe, welcher das Vorkommen von nicht bloss des Arseniks in vielen Eisensorten[2]) sondern häufig auch von Phosphor, Zinn und Antimon darlege. Da der Phosphor beim Auflösen des Eisens in Salzsäure grösstentheils als Phosphorwasserstoffgas weggeht, so hat Schafhäutl eine einfache Methode angegeben, um diesen Phosphor ziemlich genau quantitativ zu bestimmen. Die Methode besteht darin, dass man das mit Phosphorwasserstoffgas gemengte Wasserstoffgas, welches sich bei dem Lösen des Eisens in Salzsäure entwickelt, anzündet und die sich bildende Phosphorsäure mit dem Wasser condensirt. Die Vorrichtung dazu ist ganz einfach, indem man das zum Ableiten des Gases angebrachte Rohr in eine feine Spitze ausgezogen und diese in dünne Winckel von 30° aufwärts gebogen hat. Ueber der Spitze wird ein an beiden Enden offenes, 12 Zoll langes und ½ Zoll weites Glasrohr befestigt und unter dieses ein kleines Gefäss gestellt, um das Phosphorsäure-haltige Wasser aufzusammeln, welches sich an den Wänden im Innern des Rohrs condensirt und allmälig in das untergestellte Gefäss hinabtropft.

Uran. Atomgewicht desselben.

Peligot[3]) hat von Neuem die Bestimmung des

1) Journ. für pract. Chem. XL, 304.

2) Dass Arsenik in den meisten schwedischen Eisensorten vorkommt, ist schon länger als 20 Jahre allgemein bekannt gewesen.

3) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 329.

Atomgewicht von Uran vorgenommen, worüber wir in einer gewissen Unsicherheit geblieben waren, ungeachtet der bereits schon versuchten Bestimmungen von ihm selbst, von Ebelmen, Rammelsberg und Wertheim. Peligot hat nun, wie es scheinen will, diese Zahl nach ausgeführten Analysen des oxalsauren und essigsauren Uranoxyds mit aller möglichen Genauigkeit angegeben. Er zeigt dabei, dass oxalsaures Uranoxyd, so wie es durch Fällen und Auswaschen erhalten wird, nicht hinreichend rein ist, um für diesen Zweck sogleich angewandt werden zu können, sondern dass dieses durch Fällung erhaltene Salz mehrere Male nach einander in heissem Wasser aufgelöst und beim Erkalten auskrystallisiren gelassen werden muss, wenn es zu einer constanten Zahl führen soll. Ausgehend von der Annahme, dass die Zusammensetzung des oxalsauren Uranoxyds = $\ddot{\ddot{U}}\ddot{C}$ + $3\dot{H}$ ist, hat er nun eine abgewogene Quantität von diesem Salz in einer Atmosphäre von Sauerstoff geglüht, die dabei sich bildende Kohlensäure aufgesammelt, und das Gewicht des nach dem Glühen zurückgebliebenen Uranoxyduls bestimmt. Nach den relativen Quantitäten dieser beiden Producte kann dann das Atomgewicht des Urans berechnet werden. Bei 5 auf diese Weise ausgeführten Versuchen hat er folgende Resultate erhalten:

Kohlensäure in Grammen.	Uranoxydul.	Atomgewicht des Urans.
1,369	4,412	752
2,209	7,084	749
1,019	3,279	751
1,069	3,447	753
1,052	3,389	751
1,456	4,649	745,

wovon das Mittel 750 ist, oder, wenn man den letzten am meisten abweichenden Versuch ausschliesst, = 751.

Durch die Analyse des essigsauren Uranoxyds hat er, als Mittel von 7 verschiedenen Versuchen, den Gehalt an Uranoxyd darin = 67,65 Proc. gefunden, wobei jedoch die einzelnen Versuche um 0,19 von dem Mittel abweichen. Der Oxydgehalt wurde hier nach der erhaltenen und gewogenen Quantität von Oxydoxydul berechnet. Nach einem Mittel von 4 Analysen betrug der Gehalt an Kohlenstoff = 11,22 und der des Wassers = 21,09 Proc. Legt man der Berechnung den gefundenen Oxydgehalt zu Grunde, so wird das Atomgewicht des Urans = 750, und geht man bei der Berechnung von dem gefundenen grössten Kohlenstoffgehalt = 11,30 Proc. aus, so erhält man das Atomgewicht zu nur 747. Die nach der Formel $\ddot{U}C^4H^3O^3 + 2\dot{H}$ berechnete procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist dann:

Kohlenstoff	300,0	11,26
Wasserstoff	62,5	} 21,09
Sauerstoff	500,0	
Uranoxyd	1800,0	67,65.

Salze. Constitution derselben.

Gerhardt [1]) hat einige Resultate vorgelegt, um damit seine Ansichten über die Constitution der Salze zu rechtfertigen. Er betrachtet die jetzt geltende Definition von basischen Salzen nicht mehr als befriedigend, nachdem eine Menge von mehrbasischen Säuren bekannt geworden sei. Er läugnet die Existenz von einigen angegebenen basischen salpetersauren Bleioxyd-Verbindungen, so wie auch die von einigen aufgestellten basischen schwefelsauren Kupferoxydver-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 57.

bindungen, indem er der Ansicht ist, dass sich die Annahme von mehreren desselben auf Analysen von Gemengen gründe. Bei der Bereitung von Salzen durch doppelte Zersetzung macht er im Uebrigen aufmerksam auf den Einfluss der Massen, indem er z. B. anführt, dass Kali, wenn man es tropfenweise zu einer im Ueberschuss vorhandenen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt, ein basisches schwefelsaures Salz daraus niederschlägt, dass aber Kupferoxydhydrat abgeschieden werde, wenn Kali im Ueberschuss vorhanden ist; dass ferner eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, wenn man sie in eine überschüssige Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, das bekannte basische phosphorsaure Bleioxyd = $\dot{Pb}^5 \ddot{\ddot{\overline{P}}}$ niederschlägt, während, wenn umgekehrt das salpetersaure Bleioxyd überschüssig ist, ein anderes Salz ausgefällt wird, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Pb}^2 \ddot{\ddot{\overline{N}}} \dot{\overline{H}} + \dot{Pb}^2 \ddot{\ddot{\overline{P}}} \dot{\overline{H}}$. Gerhardt nimmt an, dass das Blei nur ein halb so grosses, und der Stickstoff und Phosphor doppelt so grosse Atomgewichte hätten, wie Berzelius angibt und er repräsentirt daher dieses Salz mit der Formel $\left\{\begin{matrix} N \frac{1}{2} \\ P \frac{1}{2} \end{matrix}\right. O^4 \ (Pb^2 H)$, welche Formel uns zugleich einen Begriff von seinen Ansichten gibt. Dieses so gebildete neue Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Salpetersäure in sechsseitigen Prismen unverändert aus, und es verliert nicht sein Wasser bei + 100°. Kaltes Wasser verändert nicht dieses Salz, aber durch siedendes Wasser wird es in dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd verwandelt, welches ungelöst bleibt, und in neutrales salpetersaures Bleioxyd, welches sich auflöst.

Ausser der Masse, übt auch die Temperatur einen wesentlichen Einfluss aus. In der Kälte kann man

die Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali vermischen, ohne dass sich ein eigenthümliches Verhalten derselben zeigt, aber im Sieden schlägt sich ein grünes Pulver daraus nieder, welches nach Gerhardt's Benennung von vierbasischem schwefelsaurem Kupferoxyd ausgemacht wird. Derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man Kali zu einer überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt. Ein entsprechendes vierbasisches chromsaures Kupferoxydsalz (Gerhardt) wird schon in der Kälte niedergeschlagen, wenn man neutrale Lösungen von chromsaurem Kali und schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd vermischt. Das basische schwefelsaure Kupferoxydsalz, welches sowohl Kali als auch Wasser enthält, repräsentirt Gerhardt nach seinen Ansichten und nach seiner Bezeichnungsweise mit der Formel $S O^5 (Cu^2 K_{\frac{1}{2}} H_{\frac{3}{2}}$, und er bemerkt darüber, dass es sich unter einem Mikroscop als vierseitige Tafeln darstelle von einer so hellgrünen Farbe, dass sie fast ungefärbt erschienen. Da ferner dieses Salz beim Erhitzen sein Wasser und ein wenig Säure verliert, und es dabei eine schöne grüne Farbe annimmt, so schlägt Gerhardt vor, dasselbe in diesem Zustande anstatt des Scheele'schen Grüns als Farbe anzuwenden.

Auf die Gegenwart von Wasser in Salzen legt Gerhardt einen sonderbaren Werth. Da das vierfach-saure oxalsaure Kali im krystallisirten Zustande mit der Formel $\dot{K}\ddot{C} + 3\dot{H}\ddot{C} + 4\dot{H}$ repräsentirt werden kann, woraus die 4 Atome Wasser bei + 128° ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden können, die anderen Wasseratome aber wesentlich der Constitution des Salzes angehören und die Stelle einer Basis vertreten, so glaubt er, dass das

vorhandene Wasser in den basischen Bleisalzen den Platz einer Säure vertreten könne, wonach das zweifach-basische salpetersaure Bleioxyd die Formel $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ + $\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}$ und das vierfach-basische Salz die Formel $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}$ bekommen würde.

Indem Gerhardt die Existenz von folgenden basischen Salzen: $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}^3$, $\dot{\mathrm{Cu}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{Cu}}\,\dot{\mathrm{H}}$ und $\dot{\mathrm{Zn}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + 3\dot{\mathrm{Zn}}\,\dot{\mathrm{H}}$ ankündigt, und es wahrscheinlich findet, dass entsprechende Salze auch von Kobaltoxyd und Nickeloxyd existiren, so bemerkt er, dass schon Schindler und Grouvelle die Existenz eines solchen Zinksalzes angegeben hätten, ohne jedoch etwas Anderes als Gemenge analysirt zu haben, und dass der Niederschlag, welchen Ammoniak in einer Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd hervorbringt, nach der Formel $\dot{\mathrm{Zn}}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \mathrm{N}\,\mathrm{H}^3 + \dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt sei.

Gerhardt betrachtet daher die sogenannten basischen Salze ebenfalls als neutrale, wiewohl nach einem eigenthümlichen Typus, gerade so, wie er es mit den [a] und [b] phosphorsauren Salzen machte, und da er gefunden hat, dass das bei + 100° getrocknete [c]phosphorsaure Natron noch 5,2 Proc. oder 1 Atom Wasser zurückhält, so glaubt er, dasselbe nach seinen Ansichten und nach seiner Bezeichnungsweise richtig mit der Formel $\mathrm{P}\,\mathrm{O}_{\frac{9}{2}}\,(\mathrm{Na}^3\,\mathrm{H})$ bezeichnen zu müssen.

Da ferner Gerhardt gefunden hat, dass der Alaun bei + 120° auch nur $\frac{5}{6}$ von seinem Wasser abgibt, und dabei übergeht in $\dot{\mathrm{K}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \ddot{\mathrm{Al}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3 + 4\dot{\mathrm{H}}$ (Gerhardt's Formel ist $\mathrm{S}\,\mathrm{O}^5\,(\mathrm{K}_{\frac{1}{2}}\,\mathrm{Al}_{\frac{3}{2}}\,\mathrm{H}^2)$, sich aber dann leicht in Wasser wieder auflöst, so glaubt er, dass der Alaun ebenfalls Constitutionswasser enthalte. Er-

hitzt man den Alaun auf + 200°, oder erwärmt man pulverisirten Alaun mit concentrirter Schwefelsäure, so verliert er alles Wasser und wird dadurch unlöslich, wiewohl er allmälig wieder Wasser aufnimmt und in den löslichen Zustand übergeht.

Hierauf legt Gerhardt einige Formeln vor, um seine Ansichten über die Zusammensetzungsweise vieler der Körperklasse von Salzen angehörigen Verbindungen zu versinnlichen, die ich aber hier nicht anführe. Wer über alle Irrwege in der Wissenschaft Kenntniss zu nehmen wünscht, möge sich selbst Aufklärung in der Original-Abhandlung verschaffen.

Nomenclatur der knallsauren Salze.

Fritzsche[1]) hat seine Ansichten über die Constitution und Nomenclatur der knallsauren Salze vorgelegt. Sie bestehen hauptsächlich in einer Vertheidigung der Ansichten Berzelius' über die Natur dieser Salze gegen die Einwendungen, welche Liebig wider sie gerichtet hat. Die Abhandlung berichtet sehr klar über das gegenwärtige Vermögen der Wissenschaft, um diese Verbindungen aufzuklären. Aber wenn Fritzsche zugleich eine eigenthümliche neue Nomenclatur für die Säuren vorschlägt, welche ein Stickstoffmetall gepaart mit einer Säure von einem Kohlenstickstoff enthalten, so halte ich dieses noch für zu frühzeitig, wenigstens bis wir von diesen Kohlenstickstoffsäuren erst mehrere kennen gelernt haben, als dies bis jetzt der Fall ist. Die Endigung *an* mag für einfache Stickstoffverbindungen wohl als richtig anerkannt werden, aber diese Benennung in der Art auszudehnen, dass man Monan (= C N), Dian (= C^2 N), Trian (= C^3 N) u. s. w., Monodian (= C N^2), Didian

1) Bullet. phys. mathem. de l'Acad. des Sciences de St. Petersb. 19 Nov. 1847.

(= $C^2 N^2$), Tridian (= $C^3 N^2$) u. s. w., Monotrian (= $C N^3$), Ditrian (= $C^2 N^3$, Tritrian ($C^3 N^3$) u. s. w., Monotetran (= $C N^4$). Ditetran (= $C^2 N^4$), Tritetran (= $C^3 N^4$) für die zusammengesetzten anwendet, dürfte mit Grund als eine, ausserhalb der bis jetzt gewonnenen Erfahrung aufgestellte Ansicht angesehen werden können, um so viel mehr, da wir, so weit die Erfahrung über die grosse Anzahl der bekannten Oxyde von Kohlenwasserstoffen uns nun erst einzusehen Anleitung gibt, nicht einmal Recht haben würden, eine analoge Benennungsweise in ihrer völligen Ausdehnung auf die letzteren anzuwenden, weil diese wahrscheinlich häufig nichts anderes sind als Paarungen zwischen sehr einfachen Verbindungen. Inzwischen schlägt Fritzsche vor, den Namen Silberknallsäure (= $Ag N + C^4 N O^3$) in Argentantetransäure, und Quecksilberknallsäure in Mercurantetransäure zu verändern.

Hydrate.

Die Existenz von Wasser in mehreren Verbindungen ist von verschiedenen Chemikern auf ungleiche Weise erklärt worden. In Bezug hierauf, so wie auf den Umstand, dass es wohl wasserfreie Säuren gibt, welche durch saure Eigenschaften characterisirt werden, ungeachtet sie kein Hydratwasser enthalten, und in Betracht, dass wir mehrere Salze kennen, welche ihr Wasser auf eine solche Weise binden und enthalten, dass sie es nicht ohne ihre Zerstörung verlieren können, hat es Fremy[1]) der Mühe werth gehalten, das Verhalten der Hydrate einer besonderen Untersuchung zu unterwerfen. Dabei hat er hauptsächlich die Hydrate der Metalloxyde geprüft und gefunden, dass sich Kupferoxydhydrat, welches nach

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 169.

ihm $= \dot{C}u + 2\dot{H}$ ist, in der Kälte in überschüssigem Kali oder Natron mit blauer Farbe vollkommen auflöst, dass aber diese Verbindung so geringen Bestand hat, dass sie sich zersetzt, selbst wenn die Lösung unter einer Luftpumpe verdunstet wird, wobei sich dann wasserfreies Kupferoxyd abscheidet, welches nachher nicht wieder von Alkalien aufgelöst wird.

Die Hydrate von Zinnoxydul, Antimonoxyd und Chromoxyd, deren Zusammensetzung nach Fremy durch die Formeln $\dot{S}n\,\dot{H}$, $\ddot{S}b\,\dot{H}$ und $\overline{\dot{C}}r\,\dot{H}^{10}$ ausgedrückt wird, lösen sich in Alkalien auf, aber sie verlieren diese Eigenschaft, wenn sie ihr Hydratwasser verlieren, und sie gehen in diesen Lösungen eben so leicht, wie das Kupferoxydhydrat, in wasserfreie Oxyde über. Zinnsäure und Antimonsäure bieten dagegen Beispiele von Hydraten dar, welche, in ihren Verbindungen mit Basen, Salze hervorbringen, ohne dass sie das Wasser verlieren. Fremy glaubt, dass [a]Zinnsäure und [b]Zinnsäure durch ungleiche Atomgewichte characterisirt werden, und er fügt hinzu, dass die letztere, zufolge neuerer Untersuchungen, drei verschiedene Verbindungen mit Wasser, Hydrate, eingehen könne, wovon das erste Hydrat, welches durch Fällung eines [b]zinnsauren Salzes mit einer anderen Säure erhalten wird, in Salpetersäure unauflöslich ist, aber von Ammoniak aufgelöst wird; das zweite Hydrat, welches sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn bildet und welches durch die Formel $5\ddot{S}n + 10\dot{H}$ repräsentirt wird, sich weder in Salpetersäure noch in Ammoniak auflöst, und das dritte Hydrat, welches aus dem ersten durch Trocknen bei $+ 130^{0}$ entsteht, nach der Formel $5\ddot{S}n + 4\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Fremy gibt an, dass die [b]zinnsauren Salze, ge-

bildet selbst bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Alkali, zufolge vieler Analysen eine Zusammensetzung haben, welche durch die allgemeine Formel $5\ddot{Sn} + \dot{M} + 4\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, während die Formel für die [a]zinnsauren Salze $= \ddot{Sn} + \dot{M}$ ist, dass folglich die [b]Zinnsäure ein 5 Mal so grosses Atomgewicht hat, wie die [a]Zinnsäure. Die [a]zinnsauren Salze können von ihrem Wasser befreit werden, ohne dass sie sich dabei zersetzen, was nicht der Fall ist mit den [b]zinnsauren Salzen; denn erhitzt man [b]zinnsaures Kali, bis alles Wasser ausgetrieben worden ist, so trennt sich dabei die Säure von der Base, und man kann nachher vollkommen Zinn-freies Kali mit Wasser ausziehen, während die [b]Zinnsäure zurückbleibt. Das [b]zinnsaure Natron verliert nicht bloss sein Wasser, wenn man es auf $+ 100^{\circ}$ erhitzt, sondern auch wenn man die Lösung des in kalten Wasser leicht löslichen Salzes aufkocht, wobei es selbst in dem Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von [b]Zinnsäure.

Was das Antimonsäurehydrat anbetrifft, so hat Fremy dasselbe stets nach der Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{S}}b + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, und er hat gezeigt, dass es keine isomerische Modificationen hat. Antimonsaures Kali, hervorgebracht durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter, ist ein wasserfreies Salz $= \dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{S}}b$. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber durch längeres Kochen damit auf. Mit Wasser vereinigt es sich in zwei Verhältnissen, wovon die Verbindung mit 7 Atomen Wasser krystallisirbar ist, und in Lösungen von Natronsalzen einen krystallinischen und in Wasser fast unlöslichen Niederschlag bildet. Lässt man di[illegible]sung des krystallisirten an-

timonsauren Kali's einige Minuten lang kochen, so nimmt das Salz mehr Wasser auf und verwandelt sich in eine gummiähnliche Masse, welche nicht mehr Natronsalze fällt, und wird dieses gummiähnliche Kalisalz erhitzt, so geht es zuletzt in die unlösliche Modification über. Fremy gibt an, dass jedes antimonsaure Salz mit Wasser zwei Hydratreihen bilden kann, welche gemeinschaftliche generische Charactere haben. Also existirt ein Ammoniumoxydsalz $= \dot{N}H^4 \ddot{\ddot{S}}b + 6\dot{H}$, welches krystallinisch ist und Natronsalze fällt, während ein anderes, welches 1 Atom Wasser weniger enthält, in Wasser völlig unauflöslich ist. Ausserdem sind häufig geringe Einflüsse, z. B. eine schwache Temperatur-Erhöhung oder die Einwirkung des Lichts, hinreichend, um aus diesem krystallisirten Salze 1 Atom Wasser abzuscheiden, und es dadurch in pulverförmiges und unlösliches Salz zu verwandeln.

Werden Chlormetalle von Wasser unverändert aufgelöst?

Zufolge einiger Versuche mit gewissen Sauerstoffsalzen von Quecksilber, Silber, Palladium und Platin im Vergleich mit den Chlorverbindungen dieser Metalle glaubt H. Rose [1]) den Schluss ziehen zu können, dass sich wenigstens ein Theil der Chlormetalle als solche in Wasser auflöst, dass sie also nicht als chlorwasserstoffsaure Metalloxyde von dem Wasser aufgenommen werden. Z. B. zersetzt Wasser sowohl schwefelsaures als auch salpetersaures Quecksilberoxyd, indem es basische Salze daraus abscheidet, was nicht der Fall ist mit Quecksilberchlorid. Die Bicarbonate von Kali und Natron fällen die Sauerstoffsalze des Quecksilbers mit brauner Farbe, aber sie fällen nicht eine Lösung von Quecksilberchlorid. Eisenvitriol reducirt das Quecksilber metallisch aus den Sauer-

1) Journ. für pract. Chem. XXXVIII, 498.

stoffsalzen desselben, aber nicht aus dem Chlorid. Oxalsäure, saures oxalsaures Kali und phosphorsaures Natron zersetzen nicht Quecksilberchlorid, aber wohl eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Quecksilberchlorür wird nicht durch Eisenvitriol zersetzt, was dagegen stattfindet mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches letztere jedoch nicht durch Eisenchlorür mit Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird. Quecksilberchlorür wird nicht durch kohlensauren Baryt oder kohlensauren Kalk auf nassem Wege zersetzt, selbst wenn man es damit erwärmt, so wie auch nicht durch die Carbonate von Kali oder Natron, während alle diese Reagentien sehr leicht salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzen. Aus Chlorsilber wird nicht durch Eisenvitriol metallisches Silber niedergeschlagen, was aber aus salpetersaurem Silberoxyd geschieht. Das Chlorsilber wird durch kohlensaure Alkalien nicht in der Kälte und nur wenig in der Wärme zersetzt, während das salpetersaure Silberoxyd bekanntlich dadurch eine Zersetzung erfährt. Eisenvitriol übt nicht die geringste Einwirkung auf Palladiumchlorür aus, aber er bewirkt in salpetersaurem Palladiumoxydul nach einer gewissen Zeit eine Fällung. Kohlensaurer Baryt fällt nicht das erstere Salz, aber wohl das letztere. Kohlensaurer Baryt fällt nicht Platinchlorid, aber dagegen schwefelsaures und salpetersaures Platinoxyd, wenn man diese Salze damit kocht.

Herzog[1]) hat gefunden, dass durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die Lösungen von mehreren Metallchloriden diese in Chlorüre verwandelt werden unter Bildung von Quecksilberchlorür,

---

1) Archiv der Pharm. XLIX, 133.

und er glaubt darin eine weitere Bestätigung für Rose's Schluss erkannt zu haben. Herzog gibt ferner an, dass Nickelchlorür bei derselben Behandlung die Bildung von Quecksilberchlorür veranlassen soll, und er glaubt, dass dadurch die Existenz einer niedrigeren Chlorverbindung und folglich auch eine niedrigere Oxydationsstufe des Nickels, als $\dot{Ni}$, angedeutet werde.

Doppelcyanüre. Monthiers[1]) hat einige früher nicht bemerkte Verhältnisse bei gewissen Doppelcyanüren beobachtet. So fand er, dass das Kupfereisencyanür, $2Cu\,Cy + Fe\,Cy$, 9 Atome Wasser enthält. Wird ein ammoniakalisches Kupferoxydsalz mit Kaliumeisencyanür gefällt, so erhält man einen krystallinischen und mehr hellgelben als braunen Niederschlag, welcher zwar schon früher von Bunsen untersucht worden war, worin aber Monthier den Wassergehalt doppelt so gross gefunden hat, wie dieser Chemiker, oder $= 2Cu\,Cy + Fe\,Cy + 2NH^3 + \dot{H}$. Leitet man trocknes Ammoniakgas über diese letzte Verbindung oder feuchtes Ammoniakgas über Kupfereisencyanür, so wird das Gas mit Entwickelung von Wärme absorbirt, und man erhält eine grüne Verbindung, welche in der Luft leicht einen Theil von dem Ammoniak wieder verliert und dabei hellgelb wird. Diese grüne Verbindung ist $= 2Cu\,Cy + Fe\,Cy + 4NH^3 + \dot{H}$. Setzt man Ammoniak zu Kaliumeisencyanid, so bildet sich Kaliumeisencyanür unter Entwickelung von Stickgas. Fällt man ein Kupferoxydsalz mit Ammonium-Kupfercyanür, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher allmälig in Grün übergeht, wobei sich Cyan entwickelt. Der Niederschlag ist $2\bar{C}u\,Cy + Cu\,NH^4\,Cy$

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 259.

$+ \dot{H}$, und der Process wird durch folgendes Schema erklärt:

$$2(\text{Cu Cy} + \text{NH}^4\text{Cy}) + \text{Cu}\ddot{S} + \dot{H} = 2(\text{Cu Cy}) + \text{Cu NH}^4\text{Cy} + \dot{H}) + \dot{N}\text{H}^3\ddot{S} + \text{Cy}.$$

Schwefligsaure Salze.

Muspratt[1]) hat einige Untersuchungen über die schwefligsauren Salze angestellt.

Was den Wassergehalt der neutralen und sauren Natronsalze anbetrifft, so beharrt er bei seinen früheren[2]) Angaben wider Rammelsberg[3]), was auch der Fall ist in Rücksicht auf das schwefligsaure Kupferoxydul.

Schwefligsaures Ammoniumoxyd konnte aus seiner Lösung in Wasser nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Das von ihm früher mittelst Alkohol und Aether dargestellte Salz bestand aus $(\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{H}) + (\dot{N}H^4\ddot{S}^2)$. Als Muspratt so lange schwefligsaures Gas in eine starke Ammoniaklösung leitete, bis er an der Flüssigkeit keinen Geruch nach Ammoniak und schwefliger Säure mehr bemerken konnte, und dann absoluten Alkohol zusetzte, so krystallisirte ein Salz aus, welches sich bei einer Analyse auf den Schwefelgehalt als ein basisches herausstellte und von $2\dot{N}H^4\ddot{S} + NH^3 + 3\dot{H}$ ausgemacht wurde.

Schwefligsaures Eisenoxydul schiesst in farblosen Krystallen an, welche sich schwierig in Wasser auflösen, und welche in feuchter Luft bald in Oxydsalz übergehen. Das Salz ist $\dot{F}e\ddot{S} + 3\dot{H}$, wie Fordos und Gelis schon früher gefunden hatten.

1) Philosophic. Magaz. XXX, 414.
2) Berzelius Jahresb. 1846, S 205.
3) Daselbst, 1848, S. 139.

Eisenoxydhydrat löst sich in schwefliger Säure mit blutrother Farbe auf, und lässt man diese Lösung einige Tage in Berührung mit der Luft stehen, so setzt sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher nach Köne aus $\dddot{\overline{Fe}}\ddot{S} + 7\dot{\overline{H}}$ besteht. Setzt man zu der blutrothen Lösung tropfenweise Kali, so entsteht, ungeachtet die Lösung sauer reagirt, ein gelber krystallinischer Niederschlag, zusammengesetzt nach der Formel $\dddot{\overline{Fe}}\ddot{S} + 2\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{\overline{H}}$. Das schwefligsaure Eisenoxyd bildet auch mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd ein Salz, welches jedoch nicht genauer untersucht worden ist, als dass es 33,68 Procent Eisenoxyd enthält.

Werden gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Natron mit einander vermischt und dann absoluter Alkohol zugesetzt, so scheidet sich eine dunkelrothe Flüssigkeit aus, welche gesammelt und für sich im luftleeren Raume verdunstet, schöne gelbe Krystalle von einem Salz gibt, welches nach der Formel $\dot{\overline{Cu}}\ddot{S} + 5\dot{Na}\ddot{S} + 38\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt ist.

Wasserhaltige pentathionige Säure mit Basen.

Ludwig[1]) hat einige von den Verhältnissen beschrieben, welche bei der Einwirkung gewisser Salzbasen auf die wasserhaltige pentathionige Säure stattfinden. Diese pentathionige Säure wird auf die Weise bereitet, dass man Schwefelwasserstoffgas so lange in ein schweflige Säure enthaltendes Wasser einleitet, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach der letzteren riecht, sondern der Geruch nach Schwefelwasserstoff vorherrscht. Wird die Hälfte der auf diese Weise bereitetem Flüssigkeit mit *kohlensaurem Kali* gesättigt,

---

1) Archiv der Pharm. LI, 259.

die andere Hälfte dann hinzugefügt und der dabei abgeschiedene Schwefel abfiltrirt, so erhält man eine Lösung, welche aufgekocht werden kann, ohne dass sie dadurch ihre Eigenschaft verliert, in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen citronengelben Niederschlag hervorzubringen. Beim Verdunsten derselben in der Wärme geht Schwefelwasserstoff weg, und aus der klaren concentrirten Flüssigkeit setzen sich, wenn man sie ruhig stehen lässt, farblose, durchsichtige, rhombische Prismen mit vier Zuspitzungsflächen von einem Salz ab, welches in allen seinen Reactions-Verhältnissen vollkommen dem pentathionigsaurem Kali ähnlich ist, sich aber davon durch die Eigenschaft unterscheidet, dass es aus seiner Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird, während das reine pentathionigsaure Kali in starkem Spiritus auflöslich ist. Bei der Analyse fand es Ludwig so zusammengesetzt, dass es mit der Formel $\dot{K}^2 S^9 O^{10} + \dot{H}$ oder mit $\dot{K}^2 S^9 O^{11}$ repräsentirt werden kann.

	Gefunden.	Berechnet nach $\dot{K}^2 S^9 O^{10} + \dot{H}$:	$\dot{K}^2 S^9 O^{11}$:
K	24,068	23,887	23,955
S	44,542	44,131	44,263
O	29,764	29,241	31,782
$\dot{H}$	1,626	2,741	
	100.	100.	100.

Entsprechend im ersteren Falle einem Doppelsalze von $\dot{K} S^5 O^5 + \dot{K} S^4 O^5 + \dot{H}$, und in dem letzteren von $\dot{K} S^4 O^5 + \dot{K} S^5 O^6$, wobei er jedoch der ersteren Formel den Vorzug gibt, und er nennt daher auch dieses Salz tetrapentathionigsaures Kali.

Bereitet man sich eine Lösung von saurem pen-

tathionigsaurem *Baryt* auf dieselbe Weise wie bei dem Kalisalze angeführt worden ist, so entwickelt sich beim Verdunsten in einer Retorte anfangs ein wenig Schwefelwasserstoff, während eine unbedeutende Quantität von schwefelsaurem Baryt und von Schwefel abgeschieden wird. Nach fortgesetztem Verdunsten schiesst dann daraus ein weisses, concentrisch-strahliges, prismatisches Barytsalz an, welches selbst nach dem Umkrystallisiren sauer reagirt, in Wasser sich leicht auflöst, und welches aus dieser Lösung nicht niedergeschlagen wird, wenn man sie mit dem doppeltem Volum Alkohol vermischt. In den übrigen Reactions-Verhältnissen ist es dem Kalisalze ähnlich. Durch Kochen mit Barytwasser und mit kaustischem Ammoniak wird dithionigsaure Baryterde abgeschieden. Die Zusammensetzung des Salzes ist $= \dot{B}a^2 S^9 O^{10} + 6\dot{H}$.

	Gefunden		Berechnet	
$\dot{B}a$	35,425		35,473	
S	34,085		33,518	
$O + \dot{H}$	30,490	Sauerstoff	18,513	= 31,009.
		Wasser	12,496	

Wird die Mutterlauge davon weiter verdunstet, nachdem das vorhergehende Salz völlig auskrystallisirt ist, so schiesst zuletzt ein anderes Salz daraus an, welches Ludwig analysirt und dadurch als tetrathionsauren Baryt $= \dot{B}a\, S^4 O^5 + 2\dot{H}$ erkannt hat.

Versucht man auf dieselbe Weise pentathionigsaures *Bleioxyd* zu bereiten, so erhält man unter Abscheidung von etwas Schwefel eine klare Flüssigkeit, welche eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ebenfalls mit citronengelber Farbe niederschlägt. Die Flüssigkeit scheidet jedoch Schwefel ab, wenn man versucht, sie mit mehr pentathioniger Säure

zu vermischen. Sie kann dann durch Einkochen sehr weit concentrirt werden, aber bei einem gewissen Punkte wird sie zersetzt in Schwefelwasserstoffgas, fünffach Schwefelwasserstoff und in schwefelsaures Bleioxyd. Vermischt man eine frisch bereitete Lösung von pentathionigsaurer Baryterde mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man nur einen unbedeutenden Niederschlag, aber beim Zusetzen von Ammoniak schlägt sich ein weisser Körper nieder, welcher von $\dot{Pb}\,\ddot{S} + 2\dot{H}$ ausgemacht wird.

Ludwig hat auch den citronengelben Niederschlag untersucht, welchen das oben angeführte Kalisalz in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, und er hat gefunden, dass derselbe ein schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd ist $= \dot{Hg}\,\dddot{S} + 5Hg\,S + 3\dot{H}$.

Phosphorsaure Salze.

Maddrell[1]) hat die ªphosphorsauren (metaphosphorsauren) Doppelsalze von Natron mit Nickeloxyd und von Natron mit Kobaltoxyd dargestellt und analysirt. Sie werden erhalten, wenn man eine Natronhaltige Phosphorsäure mit dem Metalloxyd behandelt, die Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand bis zu $+ 315^{0}$ erhitzt. Nach dem Erkalten zieht Wasser überschüssige Phosphorsäure aus, während das Doppelsalz ungelöst zurückbleibt. Die Salze sind nach den Formeln $\dot{Na}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}} + 6\dot{Ni}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}}$ und $\dot{Na}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}} + 6\dot{Co}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}}$ zusammengesetzt. Ausserdem hat er gefunden, dass die ªphosphorsauren Salze von Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd wasserfrei und nach der allgemeinen Formel $\ddot{\bar{R}}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}}^{3}$ zusammengesetzt sind. Sie werden sämmtlich auf die Weise bereitet, dass man ein lös-

1) Philosoph. Magaz. XXX, 322.

liches Salz von den Basen mit Phosphorsäure vermischt, damit bis zur Trockne verdunstet und das trockne durch Phosphorsäure saure Salz eine Zeitlang in einer Temperatur von + 315° erhält. Auf dieselbe Weise können auch $\dot{K}\,^{a}\ddot{\overline{P}}$ und $\dot{N}a\,^{a}\ddot{\overline{P}}$ bereitet werden.

ᵇPhosphorsaure Salze.

Persoz [1]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die meisten Salzlösungen, welche durch ein pyrophosphorsaures Alkali gefällt werden, einen Niederschlag mit diesem bilden, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittel wieder auflöst, dass aber dieses nicht stattfindet, wenn ein ᶜphosphorsaures Alkali angewandt wird. Dadurch wurde er veranlasst, den Process dabei genauer zu studiren, und er hat ihn darin bestehend gefunden, dass die ᵇphosphorsauren Alkalien mit den meisten, für sich unlöslichen ᵇphosphorsauren Salzen lösliche Doppelsalze bilden. Diese Doppelsalze werden dargestellt entweder durch Auflösen eines für sich unlöslichen, frisch bereiteten und wohl ausgewaschen ᵇphosphorsauren Salz in einem ᵇphosphorsaurem Alkali und freiwillige Verdunstung der erhaltenen Lösung, oder dadurch, dass man in einer Flasche eine verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes oder des Chlorürs von der Base, deren Verbindung dargestellt werden soll, mit einem ᵇphosphorsauren Alkali fällt und, nachdem alles ausgefällt worden ist, von dem alkalischen Salze allmälig und unter Umschütteln noch so viel zusetzt, dass sich der Niederschlag völlig wieder aufgelöst hat. Hat man auf diese Weise die Natronverbindung hervorgebracht, so schiesst beim Verdunsten zuerst das im Ueberschuss zugesetzte ᵇphosphorsaure Natron

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 315.

daraus an, darauf Chlornatrium oder schwefelsaures Natron und zuletzt das Doppelsalz. Hat man dagegen auf diese Weise das Kalidoppelsalz gebildet, so krystallisirt beim Verdunsten zuerst schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, darauf das [b]phosphorsaure Doppelsalz und zuletzt der Ueberschuss von dem angewandten [b]phosphorsauren Kali aus.

[b]*Phosphorsaures Talkerde-Natron* hat wenig Bestand, indem die klare Lösung desselben bald anfängt sich zu trüben, worauf sich die [b]phosphorsaure Talkerde allein niederschlägt.

[b]*Phosphorsaures Uranoxyd-Natron* ist rein gelb und so leicht löslich, dass es bis zur Syrup-Consistenz verdunstet werden kann, ohne zu krystallisiren. Dieses Salz wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium zersetzt.

[b]*Phosphorsaures Chromoxyd-Natron* kann nur in Auflösung erhalten werden. Es hat eine grüne Farbe, wie eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd, und wird nicht durch Schwefelammonium gefällt.

[b]*Phosphorsaures Thonerde-Natron* ist farblos und leicht auflöslich. Die Lösung kann verdunstet werden bis zu einem gewissen Grade, aber bei weiterer Verdunstung trübt sie sich, indem [b]phosphorsaure Thonerde daraus abgeschieden wird.

[b]*Phosphorsaures Eisenoxyd-Natron* ist ebenfalls farblos und leicht auflöslich. Die Lösung desselben kann allerdings verdunstet werden, ohne dass sich mehr als eine nur höchst unbedeutende Quantität davon zersetzt, aber sie bleibt immer farblos. Durch Schwefelwasserstoff nimmt die Lösung eine braune Farbe an, aber es scheidet sich dabei kein Schwefel ab. Durch Schwefelammonium färbt sich die Lösung grün und nach einer gewissen Zeit bildet sich ein

geringer Niederschlag, wobei die Flüssigkeit fortwährend grün bleibt. Die Zusammensetzung dieses Salzes, berechnet nach den Quantitäten von schwefelsaurem Eisenoxyd und von ᵇphosphorsaurem Natron, welche für die Bildung erforderlich waren, gibt Persoz zu $2\dot{Na}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}} + \dddot{\overline{Fe}}{}^{2}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}}{}^{3} + 2\dot{\overline{H}}$ an.

[b]*Phosphorsaures Eisenoxydul-Natron* hat nur Bestand im aufgelösten Zustande. In der Luft wird es zersetzt. Da es durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so glaubt Persoz, dadurch eine Methode gefunden zu haben, um Eisenoxydul von Eisenoxyd zu scheiden.

[b]*Phosphorsaures Kupferoxyd-Natron.* Von diesem Salz gibt es zwei verschiedene krystallisirte Verbindungen: $\dot{Na}^{2}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}} + \dot{Cu}^{2}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}} + 12\dot{\overline{H}}$ und $3\dot{Na}^{2}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}} + \dot{Cu}^{2}\,{}^{b}\ddot{\ddot{P}} + 24\dot{\overline{H}}$. Das erstere Salz wird beim Glühen zersetzt, und Wasser zieht dann ein Salz aus, welches relativ mehr [b]phosphorsaures Natron enthält.

[b]*Phosphorsaures Kupferoxyd-Kali.* Von diesem Salz scheinen ebenfalls zwei Verbindungen zu existiren, von denen eine krystallinisch ist. Setzt man metallisches Zink oder Eisen in eine Lösung von diesem oder dem vorhergehenden Salze, so schlägt sich erst nach mehreren Tagen eine unbedeutende Quantität von metallischem Kupfer nieder. Persoz glaubt, dass diese Salze in der Kattundruckerei, worin häufig Kupfersalze erforderlich werden, nützliche Anwendung finden könnten.

[b]*Phosphorsaures Goldoxyd-Natron,* welches eine dem Eisenoxydsalz entsprechende Zusammensetzung hat, scheint von Persoz auch hervorgebracht worden zu sein. Es ist höchst leicht löslich, und seine

Lösung kann bis zur Syrup-Consistenz verdunstet werden, ohne dass das Salz daraus anschiesst.

Bereitung der chlorsauren Salze.

L. Tompson[1]) bereitet die chlorsauren Salze durch Zersetzung von chlorsaurem Kali mit saurem weinsaurem Ammoniumoxyd, indem nachher Alkohol zugesetzt wird, welcher dann chlorsaures Ammoniumoxyd auflöst und saures weinsaures Kali ungelöst zurücklässt. Durch Kochen des chlorsauren Ammoniumoxyds mit kohlensaurem Baryt, Strontian oder Kalk werden die chlorsauren Salze von diesen drei Basen erhalten, und durch genaue Zersetzung des chlorsauren Baryts mit anderen schwefelsauren Salzen können die chlorsauren Salze von den Basen, von welchen man sie sich zu bereiten wünscht, dargestellt werden.

Borsaure Salze.

Laurent[2]) welcher Gerhardt's Ansichten über theilbare Atome huldigt, hat von dieser Auffassungsweise ausgehend seine Ideen über die Zusammensetzung einer Menge von borsauren Salzen vorgelegt. Durch eine Menge von Analysen, deren Einzelheiten er jedoch nicht anführt, ist er, ausser zur Aufnahme von mehreren neuen Verbindungen, zu ganz anderen Resultaten gekommen, wie die Chemiker, welche schon früher darüber Versuche angestellt haben, insbesondere in Betreff des Wassergehalts dieser Salze. In dem jetzt publicirten Auszuge befindet sich die Angabe, dass borsaures Ammoniumoxyd sowohl Wasser als auch Ammoniak mit einer solchen Kraft zurückhalte, dass sie im Glühen nicht vollständig weggehen. Da auch das sechsfach-borsaure Kali einen Theil seines Wassers im Glühen zurückhalten soll, so gibt Laurent an, dass die Formel $\dot{K}\ddot{B}^6 + 10\dot{H}$ da-

1) Philosoph. Magaz. XXXI, 510.

2) Comptes rend. XXIV, 94.

für sich bei seiner Analyse als unrichtig herausgestellt habe, und dass die wahre Formel (nach seinen Atomgewichten und nach seiner Bezeichnungsweise) $= B^4 O^7 K^{\frac{5}{6}} H^{\frac{7}{6}}$ sein müsse.

Es ist in der That ein schwierig ausführbarer Auftrag, wenn man über die Fortschritte in der Wissenschaft im Laufe eines Jahres berichten soll, und dabei auf solche Aufsätze, wie dieser von Laurent und der auf S. 96 von Gerhardt angeführte, stösst, indem man dabei sehr in Versuchung geräth, wider Willen und in scharfen Redensarten seine Missbilligung über die trübe Auffassung eines sonst so geschätzten Gelehrten auszusprechen. Es dürfte als eine psychologische Merkwürdigkeit angesehen werden können, wenn Personen, die nach vielen Richtungen in der Wissenschaft mit besonders glücklichen Fähigkeiten ausgerüstet sind, nicht lieber viele Punkte der Zukunft zu erklären übrig lassen, welche jetzt noch unerklärt da stehen, als dass sie schon Erklärungen geben, wo noch die Phänomene in ein solches Dunkel gehüllt sind, dass Andere selbst zweifeln, darin das geringste Licht erblicken zu können. Vieles von dem, was den Gesetzen für die Verbindungen der Elemente unter einander angehört, ist uns gewiss noch verborgen, und Vieles dürfte auch in dem Grundbegriff über die Materie selbst liegen, was in der Zukunft immer klarer zu erforschen und seinem inneren Wesen nach zu deuten ist, aber bis jetzt hat wohl noch niemals eine neue Erklärung einen wahren Werth gehabt, wenn sie keine Klarheit darbot, oder wenn sie nicht schon von den ersten Grundbegriffen an auf einer festeren Basis ruhte, als welche vorher ihre Grundlage ausmachte.

Silicate. Ein in demselben Geiste, wie der vorhergehende,

verfasste Aufsatz über die Silicate ist von Laurent [1]) publicirt worden. Indem er jedoch bei ihrer Untersuchung auf Phänomene stiess, welche nicht zu seinen Theorien passten, und indem er dadurch gezwungen wurde, die Existenz von vielen verschiedenen Kieselsäuren anzunehmen, die zwar seine verschiedenen Typen auszeichnen möchten, welche aber in ihrem isolirten Zustande doch nicht von ihm dargestellt werden konnten, so glaubt er, dass die Frage über die Constitution derselben nicht auf directem Wege entscheidend beantwortet werden könne, sondern er unternahm daher die Untersuchung der Salze von einer solchen Säure, welche mit der Kieselsäure in mehreren chemischen Characteren übereinstimmte, und er wählte dazu die

Wolframsäure Salze.

Wolframsäure [2]). Die Wolframsäure besitzt nach Laurent 5 verschiedene Typen:

1. *Gewöhnliche Wolframsäure* (WO^3 Laurent), wie sie in den bis jetzt als neutral angesehenen Salzen enthalten ist, und welche gelb gefärbt erhalten wird, wenn man Wolfram mit Königswasser behandelt. In diesem Zustande dargestellt, ist sie $\dddot{W}\dot{H}$, und sie kann bei + 200° getrocknet werden, ohne dass sie sich verändert.

2. *Parawolframsäure* (W^4O^{12} Laurent), welche in den Salzen enthalten sein soll, die bis jetzt als zweifach-saure betrachtet worden sind. Ausser den Natronsalzen sollen ihre übrigen Verbindungen in Wasser höchst schwer löslich sein. Ihre Salze verlieren das Krystallwasser bei + 200°, aber sie sind in Wasser wieder löslich und sie krystallisiren daraus

1) Compt. rend. XXIII, 1050.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 54.

mit ihrer primitiven Form. Nach dem Glühen sind sie in Wasser unauflöslich.

3. *Metawolframsäure* ($W^3 O^9$ Laurent). Das Ammoniumoxydsalz derselben wird erhalten, wenn man parawolframsaures Ammoniumoxyd mehrere Stunden lang kocht, worauf sich beim Erkalten ein Theil des Salzes absetzt, der grössere Theil aber doch in grossen Octaedern krystallisirt erhalten wird, wenn man die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieses Salz ist sehr leicht löslich. In der Kälte bewirkt concentrirte Salzsäure keinen Niederschlag darin.

4. *Isowolframsäure* ($W^2 O^6$ Laurent). Das Ammoniumoxydsalz derselben wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung des metawolframsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak kocht, worauf es nach dem Erkalten in rhombischen Tafeln daraus anschiesst. Es ist in Wasser schwer löslich, gibt mit Salpetersäure einen gelatinösen Niederschlag, welcher der Parawolframsäure ähnlich aussieht, der aber andere Eigenschaften besitzt. Wird das Salz geglüht, der Rückstand in Ammoniak wieder aufgelöst und dann krystallisirt, so bildet sich ein rhombisch krystallisirtes Salz. Fällt man das Natronsalz dieser Säure siedend mit Salzsäure, so bekommt man einen gelben Niederschlag, ähnlich dem aussehend, welcher beim Behandeln des Wolframs mit Königswasser erhalten wird, der aber andere Eigenschaften besitzt, und mit Ammoniak das rhombische Salz wieder bildet.

5. *Polywolframsäure* ($W^6 O^{18}$ Laurent). Wird die aus Wolfram durch Königswasser dargestellte Säure mit Ammoniak behandelt, so setzt sich aus der Lösung zuerst parawolframsaures und dann isowolframsaures Ammoniak ab. Verdunstet man darauf die Mutterlauge weiter, so theilt sie sich in

zwei Schichten, wovon die eine braun und syrupartig ist und beim Verdunsten für sich zu einer nicht krystallinischen Masse eintrocknet, die sich leicht in Wasser auflöst. Beim Behandeln derselben mit concentrirter Salzsäure erhält man einen weissen gelatinösen Niederschlag, der durch Kochen nicht gelb wird, und welcher die Polywolframsäure ist. Sowohl die Säure als auch das Ammoniumoxydsalz derselben geben beim Glühen wasserfreie Polywolframsäure, welche beim Behandeln mit Ammoniak das gelatinirende Salz wieder bildet.

Laurent stellt als Resultate seiner Untersuchungen die Formeln für eine Menge von salzartigen Verbindungen dieser verschiedenen Säuren auf, ohne jedoch weder diese Salze genauer zu beschreiben, noch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen anzugeben.

Zersetzung des Jodkaliums durch Schwefelsäure.

Diesel[1]) hat gefunden, dass wenn man gewöhnliches Jodkalium oder dieses Salz, wie es durch Zersetzung des Jodzinks mit kohlensaurem Kali dargestellt worden ist, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, sowohl schweflige Säure als auch Schwefelwasserstoff gebildet werden, und dass die Entwickelung von Schwefelwasserstoff auch stattfindet, wenn die Zersetzung durch eine mit Schwefelsäure verunreinigte Salzsäure geschieht. Dasselbe hat auch Wackenroder[2]) gefunden, welcher ferner gezeigt hat, dass dieses stattfindet, ob man die Schwefelsäure kalt oder warm anwendet. Ist aber die Schwefelsäure mit der 4—6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, so entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff. Die überdestillirte Flüssigkeit ist von abgeschiedenem Jod

1) Archiv der Pharm. XLIX, 272.
2) Archiv der Pharm. XLIX, 275.

gefärbt. Wackenroder glaubt gefunden zu haben, dass die Entwickelung von Schwefelwasserstoff niemals stattfindet, wenn reines Jodkalium durch reine Salzsäure und reine Phosphorsäure zersetzt wird. Wackenroder gibt ferner an, dass Zinnchlorür ein sehr empfindliches Reagens auf die Einmischung von Schwefelkalium in Jodkalium ist, weil sich dadurch Schwefelwasserstoff entwickelt, der leicht in einem Bleisalze aufgefangen werden kann. Marchand[1]) bemerkt hierzu, dass verdünnte Schwefelsäure mit reinem Jodkalium keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, dass aber dieses stattfindet, wenn das Jodkalium die geringste Menge von Schwefelkalium enthält.

Cyankalium.

Clemm[2]) hat gewisse Vorsichtsregeln beschrieben, die bei der Bereitung des Cyankaliums nach Liebigs Vorschrift beobachtet werden müssen.

Bereitung des Mellonkaliums.

Liebig[3]) bereitet jetzt reines Mellonkalium auf folgende Weise. Man schmilzt reines Rhodankalium in einer kleinen tubulirten Retorte und bringt, indem man die Hitze verstärkt, rohes Mellon (wie dieses durch Schmelzen des sogenannten Schwefelcyans erhalten wird) hinein. Die Masse wird dabei im Anfange dickflüssig, aber sie verliert diese Eigenschaft durch fortgesetztes Schmelzen, und wenn man $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Rhodankaliums rohes Mellon zugesetzt hat, so muss die Erhitzung so lange unterhalten werden, bis man keine schweflige Säure mehr bemerkt, wenn das weggehende Gas angezündet wird, oder bis Cyangas sich zu entwickeln anfängt. Nach dem Erkalten muss die Masse krystallinisch sein und

1) Journ. für pract. Chem. XL, 423.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 250.
3) Daselbst, S. 262.

aus kleinen, sternförmig zusammengefilzten Nadeln bestehen, weil sonst die Temperatur zu niedrig oder der Zusatz von rohem Mellon zu gering gewesen sein würde. Uebergiesst man die Masse darauf mit siedendem Wasser, so erstarrt sie nach dem Filtriren und Erkalten zu einem Teig von weissen, nadelförmigen Krystallen, welche von wasserhaltigem Melloukalium ausgemacht werden. Man befreit es dann von Rhodankalium durch Waschen mit Alkohol und neues Umkrystallisiren. Auf diese Weise kann man in einem etwas weiten Glasrohre, welches während des Schmelzens mit einem mit Papier umwickelten Glasstab verstopft wird, in einer Stunde so viel Mellonkalium bereiten, dass damit einige Analysen angestellt werden können.

Bereitung des chromsauren Kali's.

Jacquelin[1]) hat ein von ihm angewandtes Verfahren beschrieben, um im Grossen die chromsauren Salze von Kali, Kalk, Bleioxyd und Zinkoxyd zu bereiten, welches mit geringen Abweichungen schon früher von Guerin, Maze und Allain angewandt worden ist. Man bringt in ein Gefäss, welches um seine Achse gedreht werden kann, fein geriebene Kreide und Chromeisen, und glüht das Gemenge 9—10 Stunden lang in einem Reverberirofen. War die Flamme dabei eine oxydirende, so ist nach dieser Zeit alles Chromoxyd in chromsauren Kalk verwandelt. Die Masse ist dann gelbgrün und völlig in Salzsäure auflösbar. Sie wird nun gemahlen, mit Wasser angerührt, und dann mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit schwach Lackmuspapier röthet. Darauf wird fein geriebene Kreide zugesetzt, um alles Eisenoxyd auszufällen, und die klare Flüssigkeit abge-

1) Comptes rend. XXIV, 504.

gossen, welche jetzt zweifach-chromsaure Kalkerde und etwas Gyps enthält. Durch Zersetzung derselben mit kohlensaurem Kali, essigsaurem Bleioxyd oder mit Zinkchlorid kann man nun die chromsauren Salze dieser Basen darstellen.

Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol.

Wagner[1]) hat einige Versuche über die Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol ausgeführt, mit folgenden Resultaten:

100 Th.	Alkohol	von 75%	lösen	66,1 Th.	Na Cl	auf bei	+ 14° C.
—	—	—	—	70	—	—	+ 15°,25.
—	—	—	—	73,6	—	—	+ 38°.
—	—	—	—	103,3	—	—	+ 71°5.
—	—	95,5%		17,4	—	—	+ 15°.
—	—	—	—	17,1	—	—	+ 77°,25.

Bereituug der Soda.

Unger[2]) hat eine Menge analytischer Untersuchungen mitgetheilt, welche von ihm ausgeführt worden sind, um den Process der Sodafabrikation zu erforschen, wenn diese nach Leblanc's Vorschrift unternommen wird. Da der grössere Theil seiner Versuche vorzüglich der Technologie angehört, so will ich, in Betreff des Uebrigen auf die Abhandlung hinweisend, nur anführen, dass Unger den dabei stattfindenden Process in 4 Stadien eintheilt. Nach Leblanc's Vorschrift werden bekanntlich 1000 Gewichtstheile wasserfreies schwefelsaures Natron mit 1000 Gewichtstheilen kohlensaurem Kalk und 550 Gewichtstheilen Kohle behandelt, welche Gewichtstheile am nächsten mit $3\dot{Na}\ddot{S} + 4\dot{Ca}\ddot{C} + 19C$ übereinstimmen. Die 4 Stadien des Processes sind nun so beschaffen, dass zuerst gebildet werden:

$$3NaS + 4\dot{Ca}\ddot{C} + 7C + 12\dot{C}, \text{ darauf}$$

1) Journ. für pract. Chem. XL, 448.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 129. LXIII, 240.

$3NaS + 4\dot{C}a + 3C + 2O\dot{C}$, dann
$3\dot{N}a + 3CaS + \dot{C}a + 3C + 2O\dot{C}$ und
zuletzt beim Zutritt der Luft:
$3\dot{N}a\ddot{C} + 3CaS + \dot{C}a + 2O\dot{C}$.

Ausserdem hat er gezeigt, dass Kohlensäure erst in höherer Temperatur Kohle aufnimmt, um damit Kohlenoxydgas zu bilden; dass schwefelsaures Natron, wenn man es mit Kohle glüht, Schwefelnatrium und Kohlensäure bildet; dass Schwefelnatrium, wenn man es mit schwefelsaurem Natron glüht, die Schwefelsäure in diesem Salz zersetzt, und dass schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk beim Glühen theilweise ihre Säuren austauschen.

Selenigsaures Natron.

Durch schwaches Uebersättigen einer Lösung von seleniger Säure mit kohlensaurem Natron und Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Syrup-Consistenz hat Sacc [1]) ein Liquidum erhalten, woraus beim ruhigen Stehen ein Salz in regelmässigen Krystallen anschoss, welches er analysirte und nach der Formel $\dot{N}a\ddot{S}e + \dot{N}a\ddot{S}e^2$ zusammengesetzt fand.

Phosphorsaures Natron mit phosphorschwefligem Schwefelnatrium.

Wurtz [2]) hat gefunden, dass wenn man die von Serullas entdeckte Verbindung von Phosphor, Schwefel und Chlor $= PCl^3S^2$ (deren rationelle Formel jedoch wahrscheinlich $= 3PCl^5 + 2\overset{\prime\prime\prime}{P}$ ist) in der Wärme mit einer mittelstarken Lösung von kaustischem Natron behandelt, eine wechselseitige Einwirkung dieser Körper stattfindet. Lässt man die Flüssigkeit, nachdem jene Verbindung sich völlig aufgelöst hat, ruhig stehen, so schiesst daraus ein Salz an, welches durch Waschen mit ein wenig Wasser und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 125.
2) Daselbst, XX, 473.

durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. Es ist nothwendig, dass dabei ein Ueberschuss von Natron angewandt wird. Das Kochen darf ebenfalls nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, indem das Salz dadurch zersetzt wird. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Phosphor	7,50	—	2	8,04
Schwefel	8,39	8,84	2	8,04
Sauerstoff	—	—	3	6,05
Natron	24,06	—	3	23,58
Wasser	54,46	54,10	24	54,29.

Die Lösung dieses Salzes reagirt sehr alkalisch. Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure zersetzen es augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Durch Säuren, selbst durch sehr schwache, wie z. B. Essigsäure, wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entsprechenden Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind unlöslich. Dasselbe ist der Fall mit den Salzen von Kobalt und Nickel, welche sich beim Kochen schwärzen. Das Eisenoxydsalz ist ein gallertartiger, dunkel gefärbter Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert. Durch ein Bleisalz wird ein weisser Niederschlag gebildet, welcher bald nachher schwarz wird. Das Kupfersalz schwärzt sich rasch und das Silbersalz fällt schon schwarz nieder.

Wurtz stellt für das Salz die Formel $\dot{N}a^3 \overset{\prime\prime}{\ddot{P}} + 24\dot{H}$. Er nimmt also darin eine Phosphorsäure an, worin 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel substituirt worden sind, und er glaubt, dass nicht einmal eine Frage nach einer anderen Deutung der Zusammensetzung dieses Salzes entstehen könne. Er vergleicht die in dem Salz enthaltene Säure nach den Reactio-

nen derselben mit der dithionigen Säure, er findet sie damit verwandt, und er betrachtet diese letztere Säure wie eine Schwefelsäure, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel substituirt worden ist.

Ungeachtet der Sicherheit, mit welcher Wurtz dieses annimmt, so muss ich das neue Salz doch nach einer ganz anderen Art zusammengesetzt ansehen. Wir kennen mehrere Verbindungen von dem Sauerstoffsalz und dem Schwefelsalz von einerlei Körper, in welcher Beziehung als Beispiele angeführt werden mögen 1) die von Berzelius für diese Salzklasse zuerst bemerkte Verbindung von wolframsaurem Kali und Kaliumsulfwolframiat $= \dot{K}\dddot{W} + \acute{K}\overset{\prime\prime\prime}{W}$ und 2) das von Rammelsberg analysirte Antimonsalz $= \acute{K}^3 \overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\overline{Sb}} + \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{Sb}}$. Bringt man nun das von Wurtz beschrieben eSalz in eine damit übereinstimmende Form, so wird die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel $2(\dot{N}a^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 24\dot{\overline{H}}) + (\acute{N}a^3 \overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\overline{P}} + 24\dot{\overline{H}})$. Das phosphorsaure Natron von dieser Zusammensetzung kennen wir aus Graham's Untersuchung, aber ein Natriumsulfphosphat kennen wir bis jetzt noch nicht. Untersuchungen nach dieser letzteren Richtung sind jedoch noch zu wenig angestellt worden, als dass wir die Existenz eines solchen Salzes in Abrede stellen könnten, und selbst wenn dieses Salz nicht für sich sollte dargestellt werden können, so ist uns doch eine grosse Menge von anderen Verbindungen bekannt, die für sich keinen Bestand haben, die aber unter der Mitwirkung anderer Verbindungen existiren. Es würde interessant sein, wenn Jemand die Zersetzung der oben nach Serullas angeführten Verbindung durch ein Gemenge von $\dot{N}a$ und NaS versuchen

wollte. Wahrscheinlich würden dadurch entweder neue Salze oder grössere Quantitäten von dem vorhin angeführten Salze erhalten werden.

Rhodanammonium.

Liebig[1] hat folgende Methode zur Darstellung von Rhodanammonium angegeben: Man sättigt 2 Unzen einer kaustischen Ammoniak-Flüssigkeit, welche 0,95 specif. Gewicht hat, mit Schwefelwasserstoff, wodurch Ammoniumsulfhydrat erhalten wird. Man setzt dann 6 Unzen von demselben Ammoniak zu, darauf 2 Unzen Schwefelblumen und nun das Destillat von 6 Unzen Blutlaugensalz mit 3 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 18 Unzen Wasser. Das Gemisch wird im Wasserbade digerirt, bis sich der Schwefel nicht mehr verändert und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, und darauf zum Sieden erhitzt, wodurch sie farblos wird. Man filtrirt dann den ungelösten Schwefel ab und verdunstet die klare Lösung zur Krystallisation, wobei man 3½ Unze trocknes Rhodanammonium erhält.

Salpetersaures Ammoniumoxyd.

Harris[2] hat das salpetersaure Ammoniumoxyd analysirt, wie es durch Krystallisation bei + 15° und bei + 100° erhalten wird, um zu erfahren, ob das Salz in dem letzteren Falle wirklich wasserhaltig ist, wie einige Chemiker angegeben haben. Er hat es in beiden Fällen wasserfrei gefunden, wiewohl es in der Krystallform zu variiren scheint. 100 Theile Wasser lösen 185 Th. von diesem Salz bei + 10 auf.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.

Bekanntlich wird salpetrigsaures Ammoniumoxyd beim Erwärmen in Stickgas und in Wasser zersetzt. Diese Zersetzung findet häufig in einer sehr niedrigen Temperatur statt, erfordert aber auch zuweilen eine

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 126.
2) Comptes rend. XXIV, 816.

höhere. Millon[1]) hat gefunden, dass das erstere geschieht, wenn man in die Lösung dieses Salzes einige Tropfen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure setzt, dass aber die Lösung, wenn sie Ammoniak im Ueberschuss enthält, gekocht werden kann, ohne dass eine Zersetzung geschieht. Bei der Bereitung dieses Salzes muss man daher eine etwas ammoniakalische Lösung über Kalk verdunsten.

Wolframsaures Ammoniumoxyd.

Kerndt[2]) hat die Krystallform des wolframsauren Ammoniumoxyds genauer beschrieben, wie dieses Salz bei der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak erhalten wird. Es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung, und es enthält 87,78 Proc. Wolframsäure.

Schwefelsaure Kalkerde. Wassergehalt derselben.

Millon[3]) hat gefunden, dass künstlich bereiteter Gyps, wie er durch Zersetzung von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten, und welcher gleichwie der natürliche von $\dot{C}a\dddot{S} + 2\dot{H}$ ausgemacht wird, in einer Temperatur von + 80° bis 85° schon $\frac{3}{4}$ von seinem Wassergehalt verliert, dass aber der natürliche Gyps denselben Wasserverlust nicht eher erleidet, als zwischen + 105° und + 110°. Dasselbe ist auch der Fall mit dem Gyps, welcher erhalten wird, wenn man den gefällten in Salzsäure auflöst und die Lösung krystallisirt.

Härten derselben.

Elsner zeigte vor einiger Zeit, dass Gyps, wenn man ihn nach dem Brennen mit einer Lösung von Alaun durchfeuchtet und dann noch ein Mal brennt, eine grössere Festigkeit und Härte annimmt. Kea-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 255.
2) Journ. für pract. Chemie, XLI, 190.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 221.

ting[1]) wendet jetzt zu demselben Endzweck eine Lösung von 1 Pfund Borax in 9 Pfund Wasser an, in welcher man die Gypsstücke liegen und sich durchtränken lässt, ehe man sie von Neuem brennt. Eine noch bessere Wirkung soll erreicht werden, wenn man der Lösung 1 Pfund Weinstein und doppelt so viel Wasser zusetzt.

Schwer schmelzbares Glas.

Rowney[2]) hat das schwer schmelzbare böhmische Glas, wie es zu Verbrennungsröhren bei Analysen angewandt wird, analysirt, und er hat es zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	73,13
Kalkerde	10,43
Thonerde	0,30
Eisenoxyd	0,13
Talkerde	0,26
Manganoxydul	0,46
Natron	3,07
Kali	11,49

Er bemerkt dabei, dass sich der Sauerstoffgehalt in den Basen zu dem der Kieselsäure verhält, wie 1 : 6.

Mörtel.

Kuhlmann[3]) hat gefunden, dass der hydraulische Kalk stets eine geringe Menge von Kali enthält, und er schliesst daraus, dass ein wenig kieselsaures Kali einen vortheilhaften Einfluss auf die Bildung von Mörtel ausübt. Er hat auch einen solchen ausgezeichneten Mörtel dadurch hervorgebracht, dass er gelöschten Kalk mit einer Lösung von Kieselsäure oder Thonerde in Kali-haltigem Wasser versetzte. Ein solcher Mörtel wurde so hart, dass er Kalk ritzte und dass

1) Journ. für pract. Chem. XL, 191.
2) Philos. Magaz. XXX, 421.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 364.

er auch polirt werden konnte. Kuhlmann schlägt vor, einen solchen Mörtel zur Verfertigung von Ornamenten und von lithographischen Steinen zu bereiten.

Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren.

Crum [1]) hat die Löslichkeit der basischen phosphorsauren Kalkerde = $\dot{C}a^5 \ddot{\overline{P}}$ in verdünnten Säuren untersucht. Die Säuren waren mit Wasser so verdünnt, dass nur 1 Atomgewicht der wasserfreien Säuren auf 1000 Atomgewichte des Wassers kamen. Die Resultate der Versuche sind folgende:

1 Atom	$\dddot{\overline{N}}$	löst	515	Gewichtstheile $\dot{C}a$ auf.
—	$\overline{H}Cl$	„	572	
—	$\dddot{S}$	„	827	
—	Essigsäure	„	753	
—	Weinsäure	„	887	
—	Aepfelsäure	„	632	
—	Milchsäure	„	769	

Nach Atomen berechnet:

2 Atome	$\dddot{\overline{N}}$	lösen	3	Atome	$\dot{C}a$	auf.
2 —	$\overline{H}Cl$	„	3	—	—	—
1 Atom	$\dddot{S}$	„	2	—	—	—
1 —	Essigsäure	„	2	—	—	—
1 —	Weinsäure	„	2	—	—	—
1 —	Aepfelsäure	„	2	—	—	—
1 —	Milchsäure	„	2	—	—	—

Aehnliche Versuche mit einem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser sind von Lassaigne [2]) angestellt worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass ein Niederschlag von künstlicher Knochenerde (phosphorsaurem Kalk) sich am meisten in Kohlensäure-Wasser auflöst, dass sich darauf etwas verweste

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIII, 394.

2) Journ. de Ch. medic. Jan. 11. Febr. 66.

Knochen am meisten lösen, und dass frische Knochen am wenigsten das Vermögen besitzen, sich darin aufzulösen.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Boussingault[1]) hat eine Lösung von Chlormagnesium zu frischem Harn gesetzt, und er hat dadurch sehr weisse phosphorsaure Ammoniak-Talkerde auskrystallisirt erhalten, und zwar ungefähr 7 Procent vom Gewicht des Harns. Während dieser Bildung wird kein Geruch nach Ammoniak bemerkt, weil dieses zur Bildung des Doppelsalzes verwandt wird.

Arseniksaure Ammoniak-Talkerde.

Bei einer Untersuchung der übereinstimmenden Zusammensetzung der arseniksauren Ammoniak-Talkerde mit der des entsprechenden phosphorsauren Salzes bemerkt Levol[2]), dass man durch Bildung des ersteren Salzes noch $\frac{1}{56000}$ Arseniksäure in einer Lösung entdecken kann. Ausserdem empfiehlt er dieses Salz, um Arseniksäure von arseniger Säure zu scheiden, indem diese letztere unter denselben Umständen kein unlösliches Doppelsalz gibt.

Kobaltcyanid-Verbindungen.

Zwenger[3]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verbindungen des Kobaltcyanids ausgeführt.

Wasserstoff-Kobaltcyanid wird am besten erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfer-Kobaltcyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch Schwefelkupfer niedergeschlagen wird, und die farblose Flüssigkeit dann beim Verdunsten das Wasserstoff-Kobaltcyanid gibt. Es kann auch aus Kalium - Kobaltcyanid, wiewohl mit bedeutendem Verlust, durch Behandeln mit Schwefelsäure dargestellt werden, wenn man diese Säure im geringen Ueberschuss zusetzt, das Gemisch etwas erwärmt und dann Alkohol zusetzt,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 117.
2) Revue scientifique. XXVII, 374.
3) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 157.

welcher schwefelsaures Kali daraus niederschlägt, während Wasserstoffkobaltcyanid aufgelöst bleibt, welches nachher durch Pressen und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann. Durch Verdunsten einer Lösung von Kaliumkobaltcyanid mit überschüssiger Salpetersäure bis zur Trockne und Auflösen des Rückstandes in Alkohol wird es ebenfalls erhalten, indem der Alkohol dabei sowohl Salpeter als auch unzersetztes Kaliumkobaltcyanid ungelöst zurücklässt.

Das Wasserstoffkobaltcyanid krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung in kleinen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Es schmeckt sehr sauer, und löst Eisen und Zink unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Die Krystalle zerfliessen bald in der Luft. Die Lösung kann siedend verdunstet werden, ohne dass sie sich zersetzt. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, aber in Aether ist es unlöslich. Die krystallisirte Wasserstoffsäure enthält Wasser, welches sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure als auch bei $+ 100^{o}$ daraus weggeht. In etwas höherer Temperatur geht Cyanwasserstoffsäure davon weg, wobei es gelb wird, und Wasser löst es dann nur theilweise wieder auf, indem ein gelbgefärbter Körper ungelöst bleibt. Bei $+ 190^{o}$ wird es grün und bei noch höherer Temperatur blau. Findet die Zersetzung beim Zutritt der Luft statt, so färbt sich der blaue Rückstand röthlich, wenn man ihn befeuchtet, aber braun, wenn bei der Zersetzung die Luft abgeschlossen war. In noch höherer Hitze wird auch die blaue Farbe zerstört, und man erhält zuletzt eine voluminöse schwarze Masse von Kohlenkobalt, nachdem die Masse vorher ein lebhaftes Feuer-Phänomen gezeigt hätte. Dieses Kohlenkobalt erfordert anhaltendes Glühen in Sauerstoff-

gas, um oxydirt zu werden, und es ist wohl nur ein unreines Paracyankobalt. Bei der Analyse hat Zwenger das Wasserstoffkobaltcyanid nach der Formel $3\mathrm{H}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{Co}\,\mathrm{Cy}^3 + \dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt gefunden. Er bekam nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	26,07	25,96
Kohlenstoff	31,35	31,71
Stickstoff	—	37,05
Wasserstoff	1,97	1,76
Sauerstoff	—	3,52.

Das in der Formel angegebene eine Atom Wasser kann nicht aus der Verbindung ausgetrieben werden, ohne dass dieselbe zersetzt wird. Concentrirte Salzsäure löst das Wasserstoffcobaltcyanid auf, ohne dass dieses selbst im Sieden dadurch zersetzt wird. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht aufgelöst, und man kann es damit kochen, ohne dass es dadurch zersetzt wird, selbst wenn die Salpetersäure rauchend ist. Dasselbe ist mit Königswasser der Fall.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es vollständig zersetzt, wobei Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt, und schwefelsaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Kobaltoxyd in der Lösung gebildet werden. Setzt man bei der Einwirkung der Schwefelsäure Wasser hinzu, so entsteht ein amorpher, blassrother Niederschlag, der zwar beim Erwärmen blau wird, welcher aber doch bald darauf beim Befeuchten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Der durch das Wasser gebildete Niederschlag scheidet, wenn man ihn mit Kali behandelt, Kobaltoxydhydrat ab, und die Lösung enthält dann Kaliumkobaltcyanid. In Wasser ist er unlöslich, und er verändert sich nicht durch concentrirte Salzsäure

oder Salpetersäure. Diese Verbindung ist = 3Co €y + €o €y^3 + 12$\dot{H}$, und sie unterscheidet sich von dem direct dargestellten Kobaltcyanürcyanid, welches 14 Atome $\dot{H}$ enthält, um nur 2 Atome Wasser.

Kalium-Kobaltcyanid wird, ausser nach Gmelin's Methode, durch Auflösen von Kobaltcyanür in Cyankalium gebildet, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird wenn die Oberfläche, welche von der Luft berührt wird, gering ist; aber wenn diese gross ist, so wird Sauerstoff absorbirt. Kali wird dabei nicht frei. Durch Sättigen mit Essigsäure und Behandeln mit Alkohol kann das essigsaure Kali ausgezogen werden, mit Zurücklassung von kleinen, vollkommen weissen und glänzenden Krystallen, welche Kaliumkobaltcyanid sind. Kocht man die Lösung in Wasser mit Schwefelsäure, so bildet sich das vorhin angeführte Kobaltcyanürcyanid.

Zwenger hat das über Schwefelsäure getrocknete Kobaltcyanür analysirt, und er hat es = Co €y + 2$\dot{H}$ gefunden. Bei dem Trocknen über Schwefelsäure scheint es also 1 Atom Wasser verloren zu haben.

Natrium-Kobaltcyanid, 3Na €y + €o €y^3 + 4$\dot{H}$ wird durch Zersetzung des Wasserstoffkobaltcyanids durch kohlensaures Natron erhalten. Dabei muss ein Ueberschuss sowohl auf der einen Seite von dem Wasserstoffkobaltcyanid als auch andererseits von dem Natronsalz vermieden werden. Das Natriumkobaltcyanid krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Bei 100° verliert es sein Wasser. Ueberlässt man die Lösung desselben in Wasser bei einer niedrigeren Temperatur der Krystallisation, so scheint

dieses Salz mit mehr als mit 4 Atomen Wasser anschiessen zu können.

Ammonium-Kobaltcyanid, $3NH^3 Cy + Co Cy^3 + \dot{H}$, wird durch Sättigen des Wasserstoffkobaltcyanids mit Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, so wie auch ein wenig löslich in Alkohol. Bei + 100° verliert es nichts an Gewicht, und bei + 225° fängt es an zersetzt zu werden. Das eine Atom Wasser kann aus dem Salze nicht ausgetrieben werden, ohne dass das Salz zerstört wird.

Barium-Kobaltcyanid, $3Ba Cy + Co Cy^3 + 16\dot{H}$, bildet sich bei der Behandlung von Wasserstoffkobaltcyanid mit kohlensaurem Baryt. Er krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Die Krystalle verwittern leicht in der Luft, und sie halten bei + 100° noch 6 Atome Wasser zurück, was erst in höherer Temperatur daraus weggeht.

Kupfer-Kobaltcyanid, $3Cu Cy + Co Cy^3 + 7\dot{H}$, schlägt sich, wenn man die Kaliumverbindung in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd tropft, mit hellblauer Farbe und unkrystallinisch nieder. Es ist unlöslich in Wasser und in Säuren. Nach dem Trocknen bei + 100° enthält es die in der Formel angegebenen 7 Atome Wasser, wovon 5 Atome erst bei + 240° weggehen. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgelöst, und aus der Lösung schiesst beim langsamen Verdunsten die neu gebildete Ammoniak-Verbindung in kleinen, glänzenden, lasurblauen, vierseitigen Prismen, mit achtseitiger Zuspitzung an. Spiritus scheidet diese Verbindung ebenfalls aus der

Lösung ab, aber in Gestalt eines heller blauen und weniger krystallinischen Pulvers. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $= 3\mathrm{Cu}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{Co}\,\mathrm{Cy}^3 + 2\mathrm{N}\,\mathrm{H}^3 + 5\dot{\mathrm{H}}$. Säuren ziehen daraus alles Ammoniak aus.

Kobaltcyanür-Cyanid, $3\mathrm{Co}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{Co}\,\mathrm{Cy}^3 + 14\dot{\mathrm{H}}$, schlägt sich mit hellrother Farbe nieder, und es enthält nach dem Auswaschen kein Kaliumsalz, wenn man dieses zur Bereitung angewandt hat. In Säuren ist es nicht auflöslich. Bei $+ 100^0$ verliert es einen Theil seines Wassers und wird dabei blau, nimmt aber in feuchter Luft die rothe Farbe wieder an. Ammoniak löst einen Theil davon mit rother Farbe auf und lässt den anderen Theil in Gestalt eines grünen Pulvers zurück.

Nickel-Kobaltcyanid, $3\mathrm{Ni}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{Co}\,\mathrm{Cy}^3 + 12\dot{\mathrm{H}}$, fällt hellblau gefärbt und gelatinös nieder, wenn man die Lösung eines Nickelsalzes mit Wasserstoffkobaltcyanid vermischt. Nach dem Trocknen bei $+ 109^0$ enthält es dann die in der Formel angegebenen $12\dot{\mathrm{H}}$. Durch Fällung des Nickelsalzes mit Kaliumkobaltcyanid bekommt man einen Niederschlag, welcher Kalium enthält. Es ist unlöslich in Säuren, aber von Ammoniak wird es vollkommen aufgelöst. In höherer Temperatur verliert es sein Wasser und wird dadurch grau, aber in feuchter Luft nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an. Wird die Lösung desselben in Ammoniak verdunstet, so setzt sich die Ammoniak-Verbindung in blau gefärbten, krystallinischen Schuppen ab. Spiritus fällt diese Verbindung aus der Lösung ebenfalls aus, wiewohl mit weisser Farbe, die jedoch nachher in Blau übergeht. Säuren ziehen das

Ammoniak aus. Die bei + 100° getrocknete Verbindung ist = 3Ni Ͼy + Ͼo Ͼy^3 + 2NH^3 + 7Ḣ.

Blei-Kobaltcyanid, 3Pb Ͼy + Ͼo Ͼy^3 + 3Ḣ, krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, wenn man kohlensaures Bleioxyd mit Wasserstoffkobaltcyanid behandelt und die Lösung verdunstet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Nach dem Trocknen bei + 100° enthält es nur noch 1 Atom Wasser. Ein basisches Salz, welches nach dem Trocknen bei + 100° von 3Pb Ͼy + Ͼo Ͼy^3 + 6Ṗb + 3Ḣ ausgemacht wird, bildet sich, wenn man Ammoniak zu dem Bleikobaltcyanid setzt, wobei alles Blei niederfällt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Säuren. Setzt man basisches essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung von Kaliumkobaltcyanid, so erhält man ein ähnliches basisches Salz niedergeschlagen, was jedoch nur theilweise geschieht.

Silber-Kobaltcyanid, 3Ag Ͼy + Ͼo Ͼy^3 ist ein weisser Niederschlag, der kein Wasser enthält, im Lichte nicht verändert wird, und sich nicht in Säuren auflöst. Löst man das Silberkobaltcyanid in Ammoniak auf, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Verdunsten eine Ammoniak-Verbindung in farblosen, durchsichtigen Prismen anschiesst. Diese Krystalle verlieren bei + 100° nichts an Gewicht, aber bei + 170° gehen Wasser und Ammoniak daraus weg. Säuren ziehen leicht Ammoniak aus. Die Verbindung ist = 3Ag Ͼy + Ͼo Ͼy^3 + NH^3 + Ḣ.

Kohlensaures Zinkoxyd.

Lefort [1]) hält das Glühen von kohlensaurem Zinkoxyd für die beste Bereitungsmethode des Zinkoxyds, und er hat den Niederschlag analysirt, wel-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 329.

chen eine kalte Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali in einer ebenfalls kalten Lösung von einem Zinksalz hervorbringt. Das Resultat der Analyse besteht darin, dass er nach dem Trocknen bei + 50° bis + 60° der Formel $\dot{Z}n\ddot{C} + 2\dot{Z}n + 6\dot{H}$ entspricht. Dagegen ist der Niederschlag, welcher auf dieselbe Weise aber im Sieden gebildet wird, nach dem Trocknen über Schwefelsäure $= 3\dot{Z}n\ddot{C} + 5\dot{Z}n + 6\dot{H}$. Zwischen + 110° und 140° geben diese Salze ihr Wasser ab, und erst in einer Temperatur, welche über + 260° hinausgeht, fängt die Kohlensäure an, ausgetrieben zu werden.

Selenigsaures Zinkoxyd.

Wöhler[2]) hat gezeigt, dass sich die selenige Säure ganz anders gegen Zink verhält, wie schweflige Säure, indem sich dabei kein der dithionigen Säure entsprechender Oxydationsgrad von Selen bildet. Setzt man metallisches Zink in eine concentrirte Lösung der selenigen Säure in Wasser, so wird metallisches Selen abgeschieden, und lässt man dann die Lösung anfangs in gelinder Wärme und bei einer gewissen Concentration freiwillig verdunsten, so schiessen nach längerer Zeit grosse gelbe Krystalle an, welche geschobene rhombische Prismen sind mit Abstumpfungsflächen an den Kanten. Diese Krystalle sind ein saures Salz, dessen Zusammensetzung der Formel $\dot{Z}n\ddot{S}e + 3\dot{H}\ddot{S}e$ entspricht. Es ist luftbeständig, leicht und ohne Farbe in Wasser auflöslich. Beim Erhitzen der Lösung wird das Salz zersetzt in selenige Säure und in neutrales selenigsaures Zinkoxyd, welches letztere in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird, sich aber durch längere Behandlung mit der sauren Flüssigkeit wieder auflöst.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 279.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Kühn [1]) hat durch Verdunsten einer von Schwefelsäure sehr sauren Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd unregelmässige Krystalle von einem Salz erhalten, welches weniger Wasser als das gewöhnliche enthält, und welches nach der Formel $\dot{C}d\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt ist. Durch anhaltendes Glühen verliert es sein Wasser und die Hälfte der Schwefelsäure. Durch Kochen der Lösung von 2 Atomen des neutralen schwefelsauren Kadmiumoxyds mit 1 Atom Kadmiumoxydhydrat bekam Kühn einen weissen Niederschlag, welcher sich bei der Analyse aus $\dot{C}d^2\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte.

Basisches Jodblei.

Kühn [2]) hat ferner das basische Jodblei genauer untersucht, welches durch Fällen von basischem essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss mit Jodkalium erhalten wird. Dasselbe enthält Wasser und ist nach der Formel $Pb J + \dot{P}b + \dot{H}$ zusammengesetzt. Er glaubt daher, dass die von Denot angegebenen basischen Jodblei-Verbindungen genauer untersucht werden müssten.

Eben so hat er Wasser in dem basischen Jodblei gefunden, welches niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von neutralem Jodblei mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Der dadurch sich bildende weisse Niederschlag ist $= Pb J + 3\dot{P}b + 2\dot{H}$.

Basisches schwefelsaures Bleioxyd.

Durch Kochen von schwefelsaurem Bleioxyd mit überschüssigem kaustischem Ammoniak hat Kühn [3]) die Hälfte der darin enthaltenen Schwefelsäure aus-

---

1) Archiv der Pharm. L, 286.
2) Das. S. 281.
3) Das. S. 286.

gezogen. Der ungelöste Rückstand würde dann also $= \dot{P}b^2 \ddot{S}$ sein.

Bleioxyd-Verbindungen mit Ammoniak.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf mehr oder weniger concentrirte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd hat Calvert [1]) eine Menge von Salzen erhalten, welche dem grösseren Theil nach krystallisirbar sein sollen, und welche beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasser und von Ammoniak gelb werden. Durch Kochen der auf diese Weise gebildeten Salze mit überschüssigem Ammoniak hat er noch andere Salze erhalten, und durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Kali hat er mehrere basische Bleioxyd-Verbindungen hervorgebracht. Da aber Calvert diese Salze weder genauer beschrieben, noch die Bereitungsmethode derselben speciell angegeben, sondern bloss die Formeln dafür mitgetheilt hat, welche seiner Meinung nach die Zusammensetzung derselben repräsentiren, so glaube ich hier nur auf den bis jetzt publicirten kurzen Aufsatz verweisen zu müssen. Ausserdem glaubt Calvert, krystallisirte Verbindungen zwischen Bleioxyd und Ammoniak hervorgebracht zu haben.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Heintz [2]) gibt an, dass $\dot{P}b^2 \dddot{\bar{P}} + \dot{H}$ gebildet werde, wenn man eine siedende Lösung von salpetersauren Bleioxyd mit reiner Phosphorsäure niederschlägt. Der dadurch sich bildende weisse Niederschlag ist krystallinisch und er lässt sich leicht auswaschen. Beim Erhitzen wird er nicht gelb. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einer Perle, die jedoch beim Erkalten weder krystallisirt noch ein Feuer-Phänomen zeigt. Wird dieses Salz mit Am-

1) Revue scientifique, XXVII, 329.
2) Journ. für pract. Chem. LXII, 142.

moniak behandelt, so bildet sich, wie bekanntlich Berzelius angegeben hat, $\dot{P}b^3\dddot{\ddot{P}}$.

Phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei.

Vermischt man eine siedende Lösung von Chlorblei mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, so schlägt sich $3\dot{P}b^3\dddot{\ddot{P}} + Pb\,Cl + \dot{H}$ nieder. Diese Verbindung löst sich in Salpetersäure, verändert nicht seine Farbe beim Schmelzen, und krystallisirt, nachdem sie mit dem Löthrohre zum Schmelzen gebracht worden ist, beim Erkalten mit Selbst-Erhitzung. Fällt man eine siedende Lösung von Chlorblei mit einer geringen Quantität von phosphorsaurem Natron, so schlägt sich $2\dot{P}b^3\dddot{\ddot{P}} + Pb\,Cl$ nieder, welche Verbindung beim Erwärmen gelb und beim Erkalten wieder weiss wird.

Zinnchlorür.

Füllt man nach Nöllner [1]) einen langhalsigen Kolben mit granulirtem Zinn und übergiesst man dieses darin mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, so entwickeln sich aus dem Gemisch, wenn man es in fortwährendem Sieden erhält, unaufhörlich grosse Gasblasen, welche nicht Wasserstoffgas sind, sondern von Salzsäuregas ausgemacht werden. Dieses Salzsäuregas löst dann fortwährend das über der Flüssigkeit vorhandene Zinn auf, wogegen sich aus der Lösung eine entsprechende Quantität von Zinn metallisch abscheidet in Gestalt einer nicht krystallinischen Kruste. Stellt man diesen Versuch in der Kälte an, so scheidet sich dabei das Zinn in 4 — 5 Zoll langen Nadeln und zuweilen auch in quadratischen Blättern ab, welche letztere unter einem Mikroscope als kleine Würfel erscheinen.

Wenden wir diese Beobachtung auf die Fabrika-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 120.

tion von Zinnchlorür an, so darf man das Zinn nicht in verdünnter Salzsäure lösen und die Sättigung dieser nicht durch Einlegen von vielem granulirtem Zinn zu befördern suchen, sondern man muss die Retorte, worin die Lösung ausgeführt werden soll, mit einer irdenen und mit granulirtem Zinn gefüllte Retorte in Verbindung setzen, um nicht die Säure zu verlieren, welche sonst weggeht. Die concentrirte Zinnlösung muss ausserdem nicht in einem Gefäss von Steingut oder Kupfer verdunstet werden, sondern in einem Gefässe von Zinn.

Zinnoxydulsalze.

B o u q u e t[1]) hat einige Zinnoxydulsalze untersucht.

Schwefelsaures Zinnoxydul, $\dot{S}n\,\dddot{S}$, wird leicht erhalten, wenn man frisch gefälltes und noch feuchtes Zinnoxydul in warmer verdünnter Schwefelsäure auflöst. Das Oxydul löst sich dann rasch auf, und wenn die Lösung gesättigt ist, so fangen blättrige, perlmutterglänzende Blätter an, daraus anzuschiessen, welche sich in kaltem Wasser leicht auflösen. Die Lösung ist eine kurze Zeitlang klar, aber sie fängt dann bald an, ein weisses basisches Salz abzusetzen, welches jedoch nach einem Zusatz von ein paar Tropfen Säure wieder aufgelöst werden kann. Mit schwefelsaurem Kali und mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd bildet es Doppelsalze, welche in Wasser einen grösseren Bestand haben, als das Oxydulsalz für sich.

Weinsaures Zinnoxydul, $\dot{S}n\,C^4H^2D^5$, bildet sich, wenn man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxydul in eine siedende Lösung von Weinsäure eingiesst. Dabei bilden sich prismatische Krystalle mit rectangulärer Basis, welche sich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser auflösen, ohne dass sie

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 460.

zersetzt werden. In Weinsäure-haltigem Wasser ist das Salz leichter löslich als in reinem. Behandelt man Zinnoxydul mit saurem weinsaurem Kali oder mit saurem weinsaurem Ammoniumoxyd, so bilden sich krystallisirbare Doppelsalze.

Oxalsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\,\dddot{C}$, entsteht auf ähnliche Weise, wie das weinsaure Salz. Es ist fast unlöslich und setzt sich in Gestalt von glänzenden Nadeln aus der siedenden Flüssigkeit ab. Durch siedendes Wasser wird es einem Theil nach zersetzt, unter Bildung von einem basischen Salze; es ist jedoch schwierig das Salz völlig in das basische zu verwandeln. Beim Behandeln dieses Salzes im Ueberschuss mit saurem oxalsaurem Kali erhält man ein Doppelsalz: *oxalsaures Zinnoxydul-Kali* $= \dot{K}\,\dddot{C} + \dot{Sn}\,\dddot{C} + \dot{H}$, in grossen Krystallen. Dieses Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, und die Lösung trübt sich nach einiger Zeit milchig. Die dabei stattfindende Zersetzung geht im Sieden rascher vor sich, und dabei wird dann zuweilen ein weisser gelatinöser und zuweilen ein schwarzer Niederschlag gebildet. Das Wasser geht daraus nicht bei $+ 125^0$ weg. *Oxalsaures Zinnoxydul-Ammoniak* ist mit dem Kalisalze isomorph. Wird es in einem Tiegel über einer Spirituslampe erwärmt, so schmilzt es und wird darauf mit einer Art Detonation zerstört, wobei ein Theil aus dem Tiegel geworfen wird. *Oxalsaures Zinnoxydul-Natron* ist wasserfrei und krystallisirbar. Gegen Wasser verhält es sich aber so wie das Kalisalz.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Gladstone[1]) hat krystallisirtes neutrales salpetersaures Wismuthoxyd analysirt, und er hat es nach einer Mittelzahl von mehreren unter sich überein-

---

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Pag. 480.

stimmenden Analysen aus $\ddot{\bar{B}}i\,\ddot{\ddot{\bar{N}}}^3 + 10\bar{H}$ zusammengesetzt gefunden. Heintz hatte früher angegeben, dass das Salz nur 9 Atome Wasser enthalte. Er hat ferner das basische salpetersaure Wismuthoxyd analysirt, welches erhalten wird, wenn man das neutrale Salz einer Temperatur von + 149° aussetzt. Bei + 260° geht alles Wasser und die Säure daraus weg. Die Zusammensetzung des bei + 149° bereiteten basischen Salzes wird durch die Formel $\ddot{\bar{B}}i\,\ddot{\ddot{\bar{N}}} + \dot{H}$ ausgedrückt.

Peligot[1]) gibt ausser den so eben angeführten salpetersauren Wismuthsalzen, jedoch ohne speciellere Einzelheiten, noch folgende Salze von Wismuth an: $\ddot{\bar{B}}i\,\dddot{S}^3 + 3\dot{H}$, $\ddot{\bar{B}}i\,\dddot{S} + \dot{H}$, $\ddot{\bar{B}}i\,\ddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{H}$.

Oxalsaures Wismuthoxyd. Schwarzenberg[2]) hat das oxalsaure Wismuthoxyd analysirt, welches durch Kochen von Wismuthoxyd mit saurem oxalsaurem Kali gebildet wird. Das Wismuthoxyd verwandelt sich dabei in ein weisses krystallinisches Pulver, welches nur eine Spur von Kali enthält, und dessen Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{\bar{B}}i\,\ddot{\bar{C}}^3 + 4\dot{H}$ ausgedrückt wird.

Basisches schwefelsaures Kupferoxyd. Kühn[3]) gibt an, dass wenn man eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd mit so vielem Kali versetzt, dass sich gerade alles Kupferoxyd niedergeschlagen hat und kein Kali im Ueberschuss hinzukommt, ein basisches Salz erhalten wird, dessen Zusammensetzung, wenn man die geringe Quantität von Kali, welche es enthalten soll, unberücksichtigt lässt, durch die Formel $\dot{C}u^4\dddot{S} + 4\dot{H}$ ausgedrückt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 298.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 126.
3) Archiv der Pharm. L, 288.

wird. Ausserdem gibt er an, dass wenn man nach Brunner's Methode das Kali-haltige basische schwefelsaure Kupferoxyd bereitet, welches sich beim Kochen von schwefelsaurem Kali mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd niederschlägt, vom Beginn der Bildung des basischen Salzes an bis zu Ende ein Salz erhalten wird, worin fortwährend ein immer grösserer Gehalt an Base enthalten ist, so dass dabei wahrscheinlich verschiedene Verbindungen oder Gemische gebildet werden, je nachdem das Kochen kürzere oder längere Zeit fortgesetzt worden ist.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Gladstone[1]) hat das salpetersaure Kupferoxyd analysirt, welches bei + 20° anschiesst, und er hat es nach der Formel $\dot{C}u\overset{\because}{N} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Das basische salpetersaure Kupferoxyd, welches sowohl durch gelinde Erhitzung des neutralen Salzes gebildet als auch durch Fällung desselben mit einer geringeren Menge von kaustischem Ammoniak erhalten wird, ist sowohl von Gladstone als auch von Kühn[2]) nach der Formel $\dot{C}u^4\overset{\because}{N} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden worden.

Verbindungen des Cyanquecksilbers.

Poggiale[3]) hat einige Verbindungen des Cyanquecksilbers mit anderen Salzen untersucht.

Cyanquecksilber mit Salmiak, 2Hg Cy + NH^4 Cl, krystallisirt in langen Nadeln, wenn man beide einfache Salze in Wasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Da das Salz in der Luft undurchsichtig wird, und beim Erhitzen Cyan, Quecksilber, Salmiak und Kohlensäure entwickelt, so scheint das Salz auch Wasser enthalten zu müssen, was Pog-

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society p. 484.

2) Archiv der Pharm. L. 283.

3) Compt. rend. XXIII, 762.

giale nicht in seine Formel aufgenommen hat. Verdunstet man die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz angeschossen ist, so soll nach Poggiale's Angabe ein anderes Salz daraus anschiessen, welches = Hg €y + 2N H⁴ €l ist, und welches glänzende, dreiseitige Blätter bildet. In einem solchen Fall muss jedoch natürlich von Anfang an ein Ueberschuss von Salmiak angewandt gewesen sein.

Cyanquecksilber mit Chlornatrium, Hg €y + Na €l, krystallisirt in schönen durchsichtigen Nadeln, ist wasserfrei, leicht auflöslich in Wasser, aber schwer auflöslich in Alkohol.

Cyanquecksilber mit Chlorbarium, Hg €y + Ba €l + 4Ḣ, bildet schöne, vierseitige, durchsichtige Prismen, welche an den Enden schief abgestumpft sind und in der Luft verwittern. In der Wärme geben sie leicht ihr Krystallwasser ab.

Cyanquecksilber mit Chlorstrontium, 2Hg €y + Sr €l + 6Ḣ, schiesst in feinen seideglänzenden Prismen an, ist leicht auflöslich in Wasser und verwittert leicht.

Cyanquecksilber mit Chlorcalcium, 2Hg €y + Ca €l + 6Ḣ, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, löst sich leicht in Wasser auf und verwittert leicht.

Cyanquecksilber mit Chlormagnesium, 2Hg €y + Mg €l + 2Ḣ, bildet prismatische Nadeln, welche leicht zerfliessen.

Cyanquecksilber mit Manganchlorür, Hg €y + Mn €l + 3Ḣ, schiesst in farblosen, vierseitigen Tafeln an, welche sich leicht in Wasser lösen und leicht verwittern.

Cyanquecksilber mit Chlorzink, 2Hg €y + Zn €l + 6Ḣ, krystallisirt in geraden, vierseitigen Prismen,

welche sich leicht in Wasser auflösen und in der Luft verwittern.

Cyanquecksilber mit Chlornickel, Hg €y + Ni €l + 6Ḣ, kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Die Verbindung ist blaugrün und sehr zerfliesslich.

Cyanquecksilber mit Chlorkobalt, Hg €y + 2Co €l + 4Ḣ, schiesst in warzenförmigen rothgelben Büscheln an, welche in der Luft roth werden. Die concentrirte Lösung davon ist blau und eine verdünnte roth.

Cyanquecksilber mit Quecksilberchlorid, Hg €y + Hg €l, krystallisirt in halbdurchsichtigen, vierseitigen Pyramiden.

Zinnchlorid scheint sich mit Cyanquecksilber verbinden zu können, wiewohl die Verbindung nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Zinnchlorür dagegen zersetzt das Cyanquecksilber, wobei sich Quecksilber und Zinnoxyd niederschlagen, während Cyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit gebildet wird.

Cyanquecksilber mit Jodcalcium, 2Hg €y + Ca J + 6Ḣ, schiesst in schönen seideglänzenden Nadeln an, welche sich leicht in Wasser auflösen und an der Luft verwittern.

Cyanquecksilber mit formylsaurem Ammoniumoxyd, Hg €y + $\dot{N}H^4 C^2 H O^3$ krystallisirt in dreiseitigen Prismen, zersetzt sich bei + 200° in Wasser, Cyanwasserstoffsäure und Cyanquecksilber. In der Wärme entwickelt es mit Schwefelsäure Kohlenoxydgas. Poggiale gibt, vermuthlich in Folge eines Schreibfehlers an, dass das Salz Ammoniak, anstatt Ammoniumoxyd, enthalte.

Cyanquecksilber mit chromsaurem Kali, 2Hg €y + K̇ C̈r. Dieses schon früher von Gaillot und Poitevin dargestellte aber nicht analysirte Salz

krystallisirt in blättrigen Nadeln, ist leicht auflöslich in Wasser, in der Luft unveränderlich und in höherer Temperatur entzündbar.

Löslichkeit des Chlorsilbers.

Pierre[1]) hat bemerkt, dass concentrirte Salzsäure $\frac{1}{200}$ ihres Gewichts Chlorsilber auflöst, aber nur $\frac{1}{600}$ von ihrem Gewicht, wenn man sie vorher mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt hat.

Verbindungen des Platincyanürs.

Quadrat[2]) hat in Redtenbacher's Laboratorium mehrere Verbindungen des Platincyanürs mit anderen Cyanverbindungen dargestellt und untersucht. Ungeachtet ich vermuthe, dass Quadrat entweder bei der Reinigung der Salze oder bei der Analyse derselben einen Fehler begangen hat, indem er sie nämlich nach der Formel 5(R Cy + Pt Cy) + R Cy zusammengesetzt gefunden hat, während diese wahrscheinlicher = R Cy + Pt Cy ist, so dass die analytischen Untersuchungen eine Wiederholung in Anspruch nehmen, so will ich doch in den Formeln die von ihm angegebenen relativen Atom-Verhältnisse beibehalten. Quadrat glaubt, dass das Wasserstoff-Platincyanür eine eigenthümliche Wasserstoffsäure sei, zusammengesetzt aus $Pt Cy^2$ + H, und er repräsentirt sie durch die Formel Cpty + H.

Das zuerst von Gmelin beobachtete Kalium-Platincyanürsalz hat Quadrat auf die Weise bereitet, dass er Platinschwamm mit fatiscirtem Blutlaugensalz einer schwachen Glühhitze aussetzte. Löst man dann die erkaltete schwarze Masse in Wasser auf, und setzt man Spiritus zu der erhaltenen Lösung, so schlägt sich das noch im Ueberschuss vorhandene Blutlaugensalz nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten grosse Krystalle, welche

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 237.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 164.

das bekannte Salz = K €y + Pt €y + 3Ḣ sind. Da jedoch nach diesem Verfahren keine hinreichende Menge von diesem Salz auf ein Mal dargestellt werden konnte, so glaubte Quadrat noch andere Bereitungsmethoden versuchen zu müssen, wobei er zur Entdeckung der folgenden von ihm als neu betrachteten Verbindungsarten gelangte.

Das *Kaliumsalz* wird erhalten, wenn man Platinchlorür mit einer Lösung von Cyankalium behandelt, und die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation verdunstet. Am leichtesten und schönsten geht die Krystallisation vor sich, wenn in der Lösung ein Ueberschuss an Cyankalium vorhanden ist. Das Salz schiesst in dünnen, langen, vierseitigen Prismen an, welche im Durchsehen gelb aber im reflectirten Lichte blau sind. Das Gmelin'sche Salz hat einen Stich mehr ins Grüne. Das Salz verwittert leicht, es wird dann weiss und nach längerem Verweilen in der Luft, oder wenn man es vorher bei + 100° getrocknet hat, rosenroth. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme scheidet sich gelbes Platincyanür daraus ab. Mit den Salzen von Quecksilberoxydul und von Quecksilberoxyd gibt es einen weissen Niederschlag; setzt man aber einen Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, so wird ein schmalteblauer Niederschlag erhalten, welcher das empfindlichste Kennzeichen für diese Platincyanür-Verbindungen ist. Von Wasser bedarf es zur Lösung seine dreifache Gewichtsmenge. Nach Quadrat enthält es die Bestandtheile in einem solchen Verhältnisse, dass es durch die Formel 5(K €y + Pt €y) + K €y + 21Ḣ ausgedrückt werden würde.

Das *Natriumsalz* wird durch Kochen des Kupfersalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erhalten, wobei Kupferoxyd abgeschieden wird. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst daraus beim Erkalten das Salz in grossen farblosen Krystallen an, welche mit kohlensaurem Natron isomorph sind. Beim Erwärmen bis zu $+ 100^0$ verliert es 21 Atome Wasser, und bei $+ 120^0$ verliert es noch 7 Atome. Die Formel dafür ist = 5(Na €y + Pt €y) + Na €y + 28Ḣ.

Das *Ammoniumsalz* bildet sich, wenn man schwefelsaures Ammoniumoxyd zu der Lösung des Kaliumsalzes setzt, das Gemische bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich das neue Salz auflöst, mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali und einem Ueberschuss an schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Durch Verdunsten der Alkohollösung erhält man das Salz in feinen nadelförmigen Krystallen von citronengelber Farbe, welche einen starken Diamantglanz besitzen und sich etwas ins Lavendelblaue, Violette und zuweilen ins Rosenrothe ziehen. Es scheint wasserfrei zu sein, und es ist zusammengesetzt nach der Formel = 5(Am €y + Pt €y) + Am €y.

Das *Bariumsalz* wird erhalten, wenn man das Kupfersalz mit kaustischem Baryt und Wasser kocht, wobei sich Kupferoxyd abscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird der überschüssige Baryt durch eingeleitetes Kohlensäuregas niedergeschlagen, die Lösung dann filtrirt und verdunstet, worauf das Salz in luftbeständigen Krystallen daraus anschiesst, welche oft 2 Linien lang und $\frac{1}{2}$ Linie breit werden können. Sie sind rhombische Prismen mit Winkeln von 100^0 und

80°. Die Krystalle zeigen dasselbe Farbenspiel in Blau und Grün wie das Kalisalz. Das Salz ist leicht auflöslich in siedendem Wasser, aber es erfordert seine 33fache Gewichtsmenge, wenn das Wasser + 16° warm ist. Beim Erwärmen wird es zuerst weiss und darauf braun. Bei + 100° verliert es 12 Atome und bei + 140° noch ein Mal 10 Atome Wasser. Die Zusammensetzung wird durch die Formel 5(Ba €y + Pt €y) + Ba €y + 22$\dot{H}$ ausgedrückt.

Das *Calciumsalz* wird auf dieselbe Weise, wie das Bariumsalz bereitet. Es krystallisirt in gelbgrünen Schuppen und ist sehr leicht auflöslich. Seine Formel ist = 5(Ca €y + Pt €y) + Ca €y + 21$\dot{H}$. Dieses Salz scheint mit Chlorcalcium eine Verbindung eingehen zu können.

Das *Magnesiumsalz* kann auf die Weise bereitet werden, dass man das Bariumsalz mit schwefelsaurer Talkerde im Ueberschuss zersetzt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt. Man erhält es auch durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurer Talkerde, Verdunsten des Gemisches bis zur Trockne und Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst das Salz in schönen ausgebildeten Krystallen an, welche quadratische Prismen sind. Häufig sind dünne Krystalle zu Rosetten gruppirt, welche im durchfallenden Lichte die mannichfaltigsten carminrothen Farben darbieten, und welche im reflectirten Lichte grün und blau erscheinen. Bei + 35° werden die Krystalle blassgelb, aber bei + 100° weiss, indem sie dabei 11 Atome Wasser verlieren. Der Rest des Wassers wird in

dieser Temperatur noch zurückgehalten. Die Formel für das Salz ist = 5(Mg Cy + Pt Cy) + Mg Cy + 19$\dot{H}$.

Das *Strontiumsalz* wird wie das Bariumsalz bereitet. Es krystallisirt in gelben Blättern, wird beim Erwärmen blaugrün und zuletzt gelbroth. Beim Zerreiben liefert es ein braunrothes Pulver.

Das *Aluminiumsalz* bildet sich beim Behandeln des Kaliumsalzes mit schwefelsaurer Thonerde. Das Gemische wird dann zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher das neue Salz auflöst und die übrigen zurücklässt. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst das Salz in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen an, welche leicht zerfliessen und dabei eine grüne Farbe annehmen.

Das *Kupfersalz* wird auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von dem Kaliumsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt. Man bekommt einen hellgrünen Niederschlag, woraus das Fällungsmittel leicht ausgewaschen werden kann. Das Salz ist unauflöslich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser, in concentrirter Salzsäure und in verdünnter Salpetersäure. Beim Trocknen wird das Salz dunkelgrün. Durch Schwefelwasserstoff wird es auf die Weise zersetzt, dass sich Schwefelkupfer niederschlägt, während Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoff-Platincyanür gebildet und in dem Wasser, worin die Zersetzung geschieht, aufgelöst werden. Die Zusammensetzung des bei + 140° getrockneten Salzes ist = 5(Cu Cy + Pt Cy) + Cu Cy. Digerirt man dieses Salz mit Ammoniak, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der gebildeten Lösung schöne blaue Krystalle, welche sich leicht auflösen sowohl in Wasser als auch in Alkohol und in Aether. In der Luft ver-

lieren sie jedoch allmälig Wasser und Ammoniak, wodurch sie grün werden. Säuren zersetzen diese Ammoniak-Verbindung und scheiden Kupfer-Platincyanür unverändert daraus ab. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $= Cu\,€y + Pt\,€y + 2NH^3 + \dot{H}$.

Das *Quecksilbersalz*. Vermischt man eine Lösung von Sublimat mit dem Kaliumsalz, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der in Wasser und in Salpetersäure unauflöslich ist, der sich aber in Salzsäure ohne Farbe auflöst. Wendet man dagegen zur Fällung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul an, so bildet sich im Anfange ein weisser Niederschlag, der aber nachher in dem Maasse, wie man mehr Oxydulsalz zusetzt, zuerst gelb, dann grün und zuletzt blau wird. Dieser blaue Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, welches freie Salpetersäure enthält. In warmem Wasser verschwindet dagegen die blaue Farbe, indem sie allmälig in Grün, Gelb und Weiss übergeht. In dem Wasser erkennt man dann einen Gehalt an salpetersaurem Quecksilberoxydul. Uebergiesst man den auf diese Weise ausgewaschenen weissen Körper, oder behandelt man den aus einer Lösung von Sublimat abgeschiedenen weissen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so bildet sich die blaue Verbindung von Neuem, so dass diese salpetersaures Quecksilberoxydul chemisch gebunden zu enthalten scheint.

Durch Vermischen einer Lösung von dem Kaliumsalz mit essigsaurem Bleioxyd wird ein gelbweisser Niederschlag erhalten, der in siedendem Wasser etwas auflöslich ist, und welcher nach dem Verdunsten des Wassers in Gestalt einer rothgelben Masse erhalten wird. Setzt man Eisenchlorid zu einem



Ueberschuss von dem Kaliumsalz, so schlägt sich ein fleischfarbiges Eisensalz nieder, welches beim Trocknen braun wird, und in der Luft eine grüne Farbe annimmt. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt das Kaliumsalz einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Wasser unauflöslich ist und sich im Lichte nicht schwärzt. Die Verbindungen von Quecksilber und von Silber lösen sich in Ammoniak auf, und sie bilden damit, gleichwie das Kupfersalz, Ammoniak-Verbindungen, welche beim Verdunsten der Lösungen erhalten werden.

Platinsesquicyanür zeigt, wenn es nach Döbereiner's Methode durch Erhitzen des Quecksilber-Platincyanürs bis zur Abdestillation des Quecksilbers bereitet worden ist, eine olivengelbe Farbe, ist in Wasser, Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten unauflöslich. Quadrat betrachtet diese Eigenschaften als abhängig von dem Platingehalt, welcher der Formel $Pt\,Cy^3$ entsprechen soll, welche aber auch dadurch bedingt seyn können, dass das Präparat eine Verbindung von einem Paracyanplatin mit Platincyanür ist. Nach Knop's und Schnedermann's Methode dargestellt, nämlich durch Behandeln von Kalium-Platincyanür mit Schwefelsäure, ist es ein gelber gelatinöser Körper, welcher sich etwas in Wasser mit gelber Farbe auflöst, und welcher nicht durch Auswaschen von Kali und anderen fremden Stoffen befreit werden kann. Dieses Cyanplatin ist nach dem Trocknen braun, und es enthält ebenfalls das Platin nahe zu in einem solchen Verhältnisse, dass der Gehalt davon mit der Formel $Pt\,Cy^3$ übereinstimmt.

Wasserstoff-Platincyanür ist bereits so, wie es durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, in Betreff seiner Eigenschaften

und Zusammensetzung schon bekannt. Quadrat hat es jedoch von Neuem bestätigt. Es würde unläugbar von grossem Interesse gewesen seyn, wenn Quadrat die Darstellung mehrerer Doppelsalze mit dieser Wasserstoff-Verbindung ausgeführt hätte, um die auf diese Weise sich bildenden Salze mit den von ihm analysirten vergleichen zu können. Durch Behandeln der Wasserstoff-Verbindung mit kohlensaurer Talkerde hat er zwar ein Magnesiumsalz bereitet, worüber er bemerkt, dass es eine mehr rosenrothe Farbe habe, wie das oben beschriebene, und dass das bei + 100° getrocknete Salz noch 12,19 Procent Wasser enthalte, während das oben beschriebene Salz 14,57 Procent behalte; aber im Uebrigen hat er dieser Klasse von Salzen keine vergleichende Untersuchung gewidmet. Die Formel des wasserfreien Magnesiums hat er ebenfalls = Mg Ꞓy + Pt Ꞓy gefunden.

Doppelsalze von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak.

Peyrone[1]) hat die Verhältnisse studirt, welche stattfinden, wenn man das von Magnus zuerst entdeckte Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt, und er hat gefunden, dass wenn diese beiden Salze zu gleichen Gewichtstheilen im Sieden auf einander einwirken, ein weisser pulveriger Körper erhalten wird, welcher einen Stich ins Grüne hat, sich weder in kaltem Wasser noch in Alkohol auflöst, und welcher von siedendem Wasser nur höchst schwer aufgelöst wird. Die Zusammensetzung ist nach Peyrone = $Pt\,\text{N}^2\,\text{H}^7\,O^2\,\dot{\text{S}}^2$ + 2(Pt N H³ O S). Meiner Ansicht nach gehört er jedoch in die Klasse von Salzen, worin ein Ammoniumoxydsalz verbunden ist mit dem Platinoxydul-Ammoniak, welches zuerst von Liebig angegeben wurde, wor-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 178.

auf Böckmann, Reiset und Peyrone dasselbe durch Analyse einiger Salze davon genauer studirten und Berzelius die Natur desselben erklärte [1]). Nach einer solchen Ansicht wird die Formel dafür = $3\dot{Pt}\,\bar{N}H^3\ddot{S} + \dot{\bar{N}}H^4\ddot{S}$ oder = $3\dot{Pt}AK\ddot{S} + \dot{A}m\ddot{S}$, woraus folgt, dass er eine gepaarte Verbindung von schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd ist.

Wendet man einen Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und ein längeres Kochen an, so bildet sich ein in Wasser löslicher Körper, welcher durch Alkohol aus der Lösung in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, und welcher durch längere Berührung mit dem Alkohol zuerst eine klebrige und darauf feste Masse bildet. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Platinchlorid so lange mit schwefliger Säure behandelt, bis sie farblos geworden ist, und die Flüssigkeit darauf mit Ammoniak lange Zeit behandelt. Er konnte jedoch nicht so rein erhalten werden, dass er eine constante Zusammensetzung auswies. Zuweilen geschieht es dabei, dass der Alkohol, welchen man zum Fällen des ölähnlichen Körpers anwendet, trübe wird und in der Ruhe eine geringe Portion von einigen äusserst kleinen, weissen Flocken absetzt, deren Zusammensetzung von Peyrone mit der Formel $Pt\bar{N}^2\bar{H}^7O^2\ddot{S}^2 + \dot{\bar{N}}H^4\ddot{S}$ repräsentirt wird, die ich aber richtiger mit der Formel $\dot{Pt}Ak\ddot{S} + 2\dot{A}m\ddot{S}$ auszudrücken glaube.

Behandelt man das in Octaëdern krystallisirende orangegelbe Platinchlorür-Ammoniak [2]) mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, so wird es viel leichter an-

---

1) Berzelius' Jahresbericht, XXI, 104. XXV, 214.

2) Berzelius' Jahresb. XXV, 238.

gegriffen als das grüne, und es bildet dabei *zwei* weisse Körper, von denen der *eine* einem weissen Mehl ähnlich aussieht, ganz unlöslich in kaltem und höchst schwer löslich in warmem Wasser ist, und sich bei der Analyse eben so zusammengesetzt zeigte, wie der zuerst angeführte, nämlich $= 3\dot{P}t\,Ak\,\ddot{S} + \dot{A}m\,\ddot{S}$, wovon aber der *zweite* sich sehr leicht in Wasser auflöst und aus dieser Lösung durch Alkohol in Gestalt von öläbnlichen Tropfen niedergeschlagen wird, welche, so lange sie flüssig, durchsichtig sind, die aber beim Uebergange in die feste Form weiss werden mit einem Stich ins Blaue, und nach Peyrone von $Pt\,N^2\,H^7\,O^2\,\ddot{S}^2 + 2\dot{N}H^4\,\ddot{S}$ ausgemacht werden. Aber zur Uebereinstimmung mit dem ersten Körper repräsentire ich sie durch die Formel $\dot{P}t\,A\,K\,\ddot{S} + 3\dot{A}m\,\ddot{S}$.

Ein gelbes isomerisches Platinchlorür-Ammoniak kann leicht dargestellt werden, wenn man kaustisches Kali in kleinen Portionen nach einander in eine Lösung von Platinchlorür in kohlensaurem Ammoniak tropft und das Gemisch in einer Temperatur von $+ 13^0$ stehen lässt. Das so direct dargestellte Platinchlorür-Ammoniak ist nicht identisch mit dem durch Reduction dargestellten, sondern es unterscheidet sich davon sowohl physikalisch als auch chemisch. Es löst sich in 33 Theilen Wasser auf, während das letztere 140 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Behandelt man also einen Ueberschuss von dem direct dargestellten Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd im Sieden, so verwandelt sich dasselbe in einen weissen, in feinen Nadeln krystallisirenden, fettähnlichen Körper, dessen Zusammensetzungsformel nach Peyrone $= Pt\,N^2\,H^7\,O^2\,\ddot{S}^2 + 2\dot{N}H^4\,\ddot{S} +$

$Pt\,Cl\,NH^3 + \dot{H}$ ist, die aber meiner Ansicht nach $\dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + 3\dot{A}m\,\ddot{S} + Pt\,Cl\,Ak + \dot{H}$ werden muss. Behandelt man dagegen das durch Reduction dargestellte Platinchlorür-Ammoniak auf dieselbe Weise, so erhält man einen in rhombischen, platten Tafeln krystallisirenden Körper, welcher durchsichtig und farblos ist, und welcher nach Peyrone von $Pt\,N^2\,H^7\,O^3\,\ddot{S}^2 + Pt\,NH^3\,Cl + 2\dot{H}$ ausgemacht wird, wofür aber nach meiner Ansicht die Formel $= \dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + \dot{A}m\,\ddot{S} + Pt\,Cl\,Ak + 2\dot{H}$ werden muss. Wie es sich mit dem Wasser in den beiden zuletzt angeführten Verbindungen verhalten mag, ist schwer zu sagen, ehe sie genauer untersucht worden sind. Denn es ist allerdings möglich, dass es mit einem Theil des Ammoniaks zu Ammoniumoxyd verbunden darin existiren kann.

Durch Behandlung des direct dargestellten Platinchlorür-Ammoniaks mit einem Ueberschuss von schwefligsauremAmmoniumoxyd im Sieden bekam Peyrone so verwickelte Producte, dass er sie noch nicht erforschen konnte. Aber beim Behandeln des durch Reduction dargestellten erhielt er ein Salz, welches vollkommen mit Böckmann's $\dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + \dot{A}m\,\ddot{S}$ übereinstimmt [1]).

Die Chlorverbindungen, welche beim Behandeln dieser isomerischen Körper mit Ammoniak erhalten werden, geben durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd in der Kälte ein prismatisches in vierseitigen Nadeln krystallisirendes Salz, welches durchsichtig ist, sich höchst schwer in kaltem Wasser auflöst und von siedendem Wasser 190 Theile zur

---

1) Berzelius' Jahresbericht, XXIII, 221.

Auflösung bedarf. Die Zusammensetzung desselben ist nach Peyrone $= Pt\,NH^3\,O\,\ddot{S} + Pt\,N^2\,H^6\,O\,\ddot{S} + 2\dot{H}$. Aber es ist deutlich nichts anderes als ein Doppelsalz des schwefligsauren Salzes von Reiset's Basis mit schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak, so dass es, wenn $Pt\,NH^2 + NH^4$ mit dem Rs ausgedrückt wird, am leichtesten durch die Formel $\dot{R}s\,\ddot{S} + \dot{P}t\,Ak\,\ddot{S} + 2\dot{H}$ ausgedrückt werden kann. Durch Kochen gehen die Chlorüre desselben nach Peyrone's Angabe in Böckmann's Salz über, unter Entwickelung von Ammoniak, wobei jedoch gleichzeitig entweder neue Verbindungen oder Platinoxydul gebildet werden müssen.

Raewsky's Platinbase.

Raewsky [1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn man das von Magnus entdeckte grüne Platinchlorur-Ammoniak mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt, kein Salz von Gros' Basis erhalten wird, sondern dagegen zwei neue salpetersaure Salze, von denen das eine ziemlich *leichtlöslich* und das andere *schwerlöslicher* ist.

Das *leichter lösliche Salz*, welches im Anfange gelb ist, wird nach mehreren Umkrystallisationen weiss. Es bildet kleine, glänzende, nadelförmige Prismen, und brennt beim Erhitzen ab, wobei Salmiak und Wasser weggehen, während Platin zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gelb, und es bildet sich dadurch ein Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen auflöst, wobei zugleich viel Ammoniak weggeht. In der Kälte findet diese Zersetzung nicht statt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, setzt man aber metallisches Kupfer hinzu, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Salpetersaures Silberoxyd veranlasst in der Kälte keinen Niederschlag. Raewsky

1) Compt. rend. XXIV, 1151. XXV, 794.

hat für dieses Salz zuletzt die Formel $Pt^2\,Cl^2\,O^4\,N^4\,H^{12}$ $+ 2\ddot{\ddot{N}}$ angegeben, ohne jedoch dazu die analytischen Resultate specieller mitzutheilen. Ich für mein Theil betrachte die rationelle Zusammensetzung ganz anders. Ausser der Analogie, welche mit Gros' Salzbasis vorhanden ist, die Platinchlorür-Amid gepaart mit Ammoniumoxyd enthält, haben wir nach Kane's und Anderer Untersuchungen Veranlassung zu der Ansicht, dass Platinchlorid dieselben Verbindungen eingehen kann, wie Platinchlorür, und dass es sich auch, wie dieses, mit Ammoniak zu vereinigen im Stande ist. Dadurch erscheint also auch die Annahme nicht gewagt, dass es sich gleichwohl mit Amid paaren könne. Kann ausserdem auch das Platinoxyd mit Amid gepaart werden, so lässt sich die in Frage stehende Verbindung von Raewsky sehr leicht als ein solches Doppelsalz repräsentiren, welches durch die Formel $(Pt\,Cl^2\,NH^2 + \dot{N}H^4\,\ddot{\ddot{N}}) + \ddot{P}t\,NH^2 + \dot{N}H^4\,\ddot{\ddot{N}} =$ $(Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}}) + (\ddot{P}t\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}})$ ausgedrückt wird. Die Verbindung ist also ein Doppelsalz zwischen salpetersaurem Platinchloridamid-Ammoniumoxyd mit salpetersaurem Platinoxydamid-Ammoniumoxyd.

Ein Chlorid von dieser Basis wird erhalten, wenn man das salpetersaure Salz mit Salzsäure behandelt. Es ist weiss und körnig, ziemlich leicht auflöslich in kaltem und sehr leicht löslich in warmem Wasser. Es ist zusammengesetzt nach der Formel $(Pt\,Cl^2\,Ad$ $+ Am\,Cl) + (\ddot{P}t\,Ad + Am\,Cl)$.

Das *schwerer lösliche salpetersaure Salz* löst sich leichter in warmem Wasser. Raewsky gibt die Zusammensetzung desselben $= Pt^2\,Cl\,O^5\,N^4\,H^{12} + 2\ddot{\ddot{N}}$ an. Werden jedoch diese Elemente mit 2 multiplicirt, so wird die Formel dafür (wenn wir mit Ad ein Ae-

quivalent Amid und mit Am ein Aequivalent Ammonium bezeichnen) $= (Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}}) + 3(\dot{P}t\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}})$.

Das *phosphorsaure Salz* von dieser Basis wird durch doppelte Zersetzung mit phosphorsaurem Natron erhalten. Es ist weiss und krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln. Raewsky gibt dafür die Formel $= Pt\,(Cl, O)\,O^4\,N^4\,H^{12} + \dot{H} + \ddot{\ddot{P}}$ an, welche ich umsetze in $(Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}) + (3\dot{P}t\,Ad + \dot{A}m^3\,\ddot{\ddot{P}})$, welche ausweist, dass das Salz ein saures ist, weil die Phosphorsäure in dem ersten Gliede einem Theil nach durch Wasser als Basis neutralisirt ist.

Das *oxalsaure Salz* ist weiss, körnig-krystallinisch und in Wasser wenig auflöslich. Die Zusammensetzung desselben $= (Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{C}) + 3(\dot{P}t\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{C})$.

Das *kohlensaure Salz* fällt aus etwas concentrirten Lösungen weiss und körnig nieder, aus verdünnten Lösungen dagegen mehr käseähnlich. Von Wasser wird es nur unbedeutend aufgelöst. Die Formel dafür ist $= (Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{C}) + 2(\dot{P}t\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{C})$.

Raewsky gibt ferner an, dass wenn man Chlor über die Chlorverbindung der Reiset'schen Base leitet, das Gas absorbirt und dass dadurch die Gros'sche Base gebildet wird. Gleichzeitig soll jedoch dabei auch noch eine andere Verbindung gebildet werden.

Goldhaltiges Glas.

H. Rose [1]) hat einige Mittheilungen über goldhaltiges Glas gemacht. Das Glas war aus 46 Pfund Quarz, 12 Pf. Borax, 12 Pf. Salpeter, 1 Pf. Mennige und 1

---

1) Poggend. Ann. LXXII, 556.

Pfund arseniger Säure bereitet worden, indem diese Körper vermischt, dann mit der Lösung von 8 Ducaten Gold in Königswasser durchtränkt und nun geschmolzen wurden. Das erhaltene Glas war weiss, aber es wurde beim Erhitzen in atmosphärischer Luft, in Sauerstoffgas oder in Kohlensäuregas rubinroth. Wurde es so stark erhitzt, dass es anfing zu erweichen, so wurde es undurchsichtig und leberfarbig. Rose glaubt, dass das farblose Glas kieselsaures Goldoxydul enthalte, dass das Goldoxydul beim Erhitzen abgeschieden werde und dann das Glas färbe, und er stützt diese Ansicht auf die Uebereinstimmung mit dem Kupferoxydulglase. Das leberbraune Glas enthält seiner Meinung nach metallisches Gold.

Chromsalze.

Peligot[1]) hat mehrere Chromverbindungen dargestellt, welche sowohl Sauerstoff als auch Chlor enthalten. Da diese Arbeit dem Jahre 1846 angehört, so glaube ich sie hier nur anführen zu müssen, wiewohl sie in dem letzten Jahresberichte von Berzelius nicht mitgetheilt worden ist.

Chromoxydulsalze.

Moberg[2]) hat einige Untersuchungen über gewisse Chromoxydulsalze ausgeführt.

Das *Chromchlorür*, welches von ihm zuerst dargestellt worden ist, hat er auf's Neue analysirt und er hat die Zusammensetzung desselben mit der Formel Cr Cl so übereinstimmend gefunden, dass er derselben weit näher gekommen ist, als Peligot durch seine Analysen. In Betreff der Eigenschaft des Chromchlorürs, die unlösliche Modification des Chromchlorids in die lösliche zu verwandeln, bemerkt Moberg,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 294.

2) Dissertatio chemica de oxydo chromoso. Helsingforsiae, 1847.

dass mehrere Chlorüre diese Eigenschaft besitzen, namentlich Zinnchlorür, Eisenchlorür, Kupferchlorür. Eben so bemerkt er, dass sowohl das unlösliche Chromchlorid als auch das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd leicht aufgelöst werden, wenn man sie mit einer Säure vermischt und ein wenig metallisches Zink hinzusetzt. Er hat das aus Wasser krystallisirte Chromchlorid analysirt und er hat dasselbe nach der Formel $\text{Cr}\,\text{Cl}^3 + 12\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt gefunden. Es schiesst in nadelförmigen Krystallen an. Der blaue Niederschlag, welchen Ammoniak in einer Lösung von Chromchlorür hervorbringt, ist nach Moberg ein basisches Chlorür. Durch Auswaschen mit Wasser kann er nicht von Ammoniak befreit werden. Bei der Aufbewahrung unter Wasser oxydirt er sich langsam mit Entwickelung von Wasserstoffgas. In der Luft wird er grün. Von Salzsäure wird er langsam aufgelöst, in einem verschlossenen Gefässe mit Entwickelung von Wasserstoffgas.

Chromoxydulhydrat wird nicht von Schwefelsäure aufgelöst, und eine Lösung von Chromchlorid wird nicht durch lösliche schwefelsaure Salze gefällt. Schwefligsaures Kali bewirkt einen ziegelrothen Niederschlag in einer Lösung von Chromchlorür; aber dieser Niederschlag wird dann allmälig braun und nachher blaugrün. Diese Verwandlung geschieht in der Luft rascher, und er geht dabei in basisches schwefligsaures Chromoxyd über.

Phosphorsaures Natron und Borax geben in einer Lösung von Chromchlorid blaue Niederschläge, welche sich leicht in Säuren auflösen.

Wird eine Lösung von Chromchlorür im Sieden mit kohlensaurem Kali gefällt, so bekommt man einen rothbraunen Niederschlag, der in einem verschlosse-

nen Gefässe allmälig blaugrün wird. Die Lösung färbt sich dabei gelb und setzt braungelbe, glänzende Krystalle ab, welche, wenn man sie auf Löschpapier legt, in der Luft undurchsichtig und grün werden, ohne dass sie ihren Glanz verlieren. In Wasser werden sie gelb und sie lösen sich dann darin mit gelber Farbe auf, mit Hinterlassung eines blaugrünen Rückstandes. Wird dagegen eine Lösung von Chromchlorür in der Kälte gefällt, so scheidet sich zuweilen ein schwerer gelber Niederschlag ab, zuweilen aber auch ein flockiger und blaugrüner, welcher jedoch auf Kosten des ersteren zu entstehen scheint. Setzt man die gelbe, oder braunrothe Lösung dem Zutritt der Luft aus, so nimmt sie eine grüne Farbe an, wobei ein grüner Absatz gebildet wird. Giesst man die Lösung in ein verschlossenes Gefäss, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit wird trübe, und es bildet sich der grüne Niederschlag, welcher unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Wasserstoffgas rothbraun wird, wobei er in Peligot's Chromoxydulhydrat überzugehen scheint.

Oxalsaures Kali bewirkt einen graulich blaugrünen Niederschlag, wenn man damit eine Lösung von Chromchlorid vermischt, welcher dem grösseren Theil nach in der tief blaugrünen Flüssigkeit löslich zu sein scheint.

Vermischt man warme Lösungen von essigsaurem Kali und Chromchlorür, so färbt sich die Flüssigkeit im Anfange roth, und beim Erkalten schiesst daraus essigsaures Chromoxydul in schiefen rhombischen Prismen an, welche sich in der Luft in ein grünes, in Wasser lösliches Pulver verwandeln. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und sind nach der Formel $\dot{C}r\, C^4 H^3 O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt.

Bernsteinsaures Chromoxydul schlägt sich scharlachroth nieder und ist $= \dot{Cr}\, C^4 H^2 O^3 + \dot{\bar{H}}$.

Benzoesaures Chromoxydul wird als ein graurother Niederschlag erhalten, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei wird und dann $= \dot{Cr}\, C^{14} H^5 O^3$ ist.

Ameisensaures Natron färbt die Lösung von Chromchlorür schön blau, und das Gemisch setzt nachher keine Krystalle ab. Vermischt man aber dasselbe über Quecksilber mit ausgekochtem Alkohol so bekommt man einen rothvioletten Niederschlag.

Citronensaures Chromoxydul scheint von allen Chromoxydulsalzen die geringste Beständigkeit zu haben. Der im Anfange entstehende violettrothe Niederschlag löst sich in der Wärme augenblicklich wieder auf, aber in der Kälte langsamer, zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Antimonoxydsalze.

Peligot[1]) hat nun die genaueren Resultate seiner Untersuchungen über die Antimonoxydsalze bekannt gemacht, welche in Berzelius' Jahresberichte XXVII, 196, angezeigt wurden.

Schwefelsaures Antimonoxyd. Behandelt man basisches Antimonchlorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Salzsäuregas, und man erhält ein in nadelförmigen Krystallen angeschossenes Salz, welches nach anhaltendem Austrocknen auf gebranntem Pfeifenthon nach Peligot $= \dddot{\bar{Sb}}\, \dddot{S}^4$ ist, indem er darin fand:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 283.

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	51,9	53,1	51,2
Antimonoxyd	50,2	44,3	48,8
	102,1	97,4.	

Vielleicht wäre es besser gewesen, aus so wenig übereinstimmenden Analysen kein Resultat aufzustellen, welche ausserdem von dem berechneten Resultat sehr abweichen.

Durch Behandlung des Antimonoxyds mit Nordhäuser Schwefelsäure werden kleine glänzende Krystallnadeln erhalten, deren Zusammensetzung Peligot $= \ddot{S}b\,\dddot{S}^2$ angibt, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	63,0	64,3	65,6
Antimonoxyd	37,1	35,0	34,4,

wonach das Salz wenig rein gewesen zu sein scheint.

Beim Behandeln dieser Salze mit Wasser bekam Peligot ein Salz $= \ddot{S}b^2\dddot{S}$.

Peligot gibt ferner an, ein Salz $= \ddot{S}b^2\dddot{S} + 2\dot{H}$ erhalten zu haben, ohne dass er genauer anführt, wie er es bekam.

Salpetersaures Antimonoxyd soll erhalten werden, wenn man Antimonoxyd kalt in rauchender Salpetersäure auflöst und die Lösung dann mit Wasser vermischt. Die Zusammensetzung soll $= \ddot{S}b^2\ddot{\ddot{N}}$ sein.

Basisches Antimonchlorid. Wird Antimonchlorid mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man nach einigen Tagen eine krystallinische Masse, welche nach dem Auswaschen $= 2\ddot{S}b + Sb\,Cl^3$ ist. Löst man dagegen Antimonoxyd in warmer Salzsäure auf, so bekommt man eine andere Verbindung, welche beim Erkalten in schweren glänzenden Krystallen abgeschie-

den wird, und welche = $5\ddot{S}b + Sb\,Cl^3$ ist, indem Peligot darin fand:

	Gefunden		Berechnet
Antimon	76,5	76,8	77,3
Chlor	11,1	11,4	10,6
Sauerstoff			12,1.

Weinsaures Antimonoxyd krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure längere Zeit ruhig stehen lässt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Es wird von $\ddot{S}b + 4C^4H^2O^5 + 8\dot{H}$ ausgemacht. Bei + 160° gehen die 8 Atome Wasser daraus weg. Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird ein Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen bei + 160° von $\ddot{S}b + C^4H^2O^5 + C^4H\,O^4$ ausgemacht wird, was ausweist, dass in diesem basischeren Salz aus 1 Atom der Weinsäure darin die Elemente von 1 Atom Wasser ausgetreten sind.

Neutrales weinsaures Antimonoxyd-Kali wird nach Knapp's Methode auf die Weise erhalten, dass man Weinsäure zu Brechweinstein setzt. Das Salz ist nach Peligot = $\dot{K}C^4H^2O^5 + \ddot{S}b\,(C^4H^2O^5)^3 + 8\dot{H}$, so dass es also nach Peligot 1 Atom Wasser mehr enthält, wie Knapp angegeben hatte.

Oxalsaures Antimonoxyd wird immer von $\ddot{S}b\,\ddot{C}^2$ ausgemacht, mag es nach irgend einer der folgenden Methoden bereitet worden sein, nämlich 1) durch Auflösen von Antimonoxyd oder basischem Antimonchlorid in Oxalsäure, oder 2) durch Vermischen einer warmen Lösung von oxalsaurem Antimonoxyd-Kali mit Salzsäure, oder 3) durch Vermischen der Lösung desselben Doppelsalzes mit Oxalsäure. Das Salz ist

krystallinisch, in Wasser unlöslich, und wird durch Kochen mit Wasser in Antimonoxyd und in Oxalsäure zersetzt.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Seine Formel = $\dot{K}^3 \ddot{C}^4 + \ddot{S}b \ddot{C}^3 + 6\dot{H}$. Peligot fand darin:

	Gefunden				Berechnet
Kohlenstoff	13,7	14,3	14,4	14,0	13,9
Wasserstoff	9,7	9,2	10,1	8,9	9,0
Antimonoxyd	25,7	26,2	24,8	—	25,7
Kali	—	—	—	—	23,5,

wonach der Wassergehalt ziemlich veränderlich zu seyn scheint. Auch soll noch ein anderes Salz mit 8 Atomen Wasser existiren.

Zufolge der Zusammensetzung dieser Salze glaubt sich Peligot zu der Annahme berechtigt, dass das Antimonoxyd ein 1atomiges Oxyd von einem Körper sey, welchen er *Antimonyl* nennt, der durch die Formel $\ddot{S}b$ ausgedrückt wird, und welcher die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Er entwickelt nach dieser Ansicht für die von ihm analysirten Salze Formeln, welche jedoch, abgesehen von der Absurdität in der aufgestellten Hypothese selbst, mir weit verwickelter zu sein scheinen, wie die oben angeführten. Formeln sind vortrefflich, aber sie setzen doch immer den Umstand voraus, dass jeder chemische Körper durch eigenthümliche Verhältnisse characterisirt ist.

Chemische Analyse. Bestimmung des Stickstoffs.

Peligot[1]) hat die neue Titrirungsmethode auch auf die Bestimmung des Stickstoffgehalts in Verbindungen ausgedehnt, bei welcher man seine Quantität durch Glühen mit Natron-Kalk in Gestalt von Ammoniak ermittelt. Er leitet nämlich das beim Glühen

1) Comptes rend. XXIV, 550.

entwickelte Ammoniak in eine Schwefelsäure, die vorher mit ein wenig Lackmustinctur versetzt worden ist, und deren Stärke man vorher bestimmt hat. Nach beendigter Verbrennung neutralisirt er die nun einem Theil nach gesättigte Schwefelsäure mit einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser, deren Stärke ebenfalls vorher untersucht worden ist, und nach der erforderlich gewordenen Quantität von dieser Kalklösung berechnet er den durch Ammoniak nicht gesättigten Theil der Schwefelsäure, wodurch er den dadurch gesättigten Theil und folglich auch die Quantität des Ammoniaks oder Stickstoffs erfährt, welche diesen Theil neutralisirt hatte.

Bineau[1]) scheint sich jedoch schon früher eines ähnlichen Verfahrens bedient zu haben, wobei er aber nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure anzuwenden empfiehlt. Zur Analyse Stickstoff-haltiger Körper empfiehlt Bineau dem zufolge, dass man sie in einer kleinen Retorte mit Kalkhydrat destillirt und dass man das dabei sich entwickelnde Ammoniakgas in ein die Säure enthaltendes Glasrohr leitet, welches in mehrere Knie gebogen ist, wodurch das Ammoniak, gleichwie es mit der Kohlensäure in dem Liebig'schen Kalirohr der Fall ist, vollkommen von der Säure aufgenommen wird.

Für die Fälle, in welchen der Stickstoff gasförmig durch das relative Volum von Stickgas und Kohlensäuregas bestimmt wird, hat Delbrück[2]) eine, wie es scheinen will, wesentliche Verbesserung angegeben, welche darin besteht, dass man bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei im Uebrigen alle bei

---

1) Revue scientifique. XXX, 211.

2) Journ. für pract. Chem. XLI, 177.

diesen Versuchen gewöhnlichen Vorsichtsregeln beobachtet werden, das Verbrennungsrohr vor dem Erhitzen mit Wasserstoffgas füllt. Bei dem darauf folgenden Glühen wird ein wenig Kupferoxyd zu Metall reducirt, aber das Rohr bleibt in Folge der Anfüllung mit Wasserstoffgas frei von atmosphärischer Luft, so dass die entwickelten Gase, welche nur Stickgas und Kohlensäuregas enthalten, aufgesammelt und nach der gewöhnlichen Methode ihrer relativen Volummenge nach bestimmt werden können. Die Brauchbarkeit dieser Methode ist durch Analysen des Caffeins, der Harnsäure und des Indigblau's bestätigt worden.

Salpetersäure bei eudiometrischen Versuchen.

Kolbe[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn bei eudiometrischen Versuchen mit brennbaren Gasen, welche zugleich Stickstoff enthalten, die Temperatur durch die Verpuffung zu hoch wird, sich auch der Stickstoff oxydirt. Aber dieses kann vermieden werden, wenn man solche Gase vor der Anstellung des Versuchs mit ihrer 2 bis 3fachen Gewichtsmenge atmosphärischer Luft verdünnt.

Bestimmung der Salpetersäure.

Gossart[2]) gab zuerst eine Methode an, nach welcher man ohne Wägung und also nur durch blosses Messen den Gehalt an Salpetersäure in einem Salz bestimmen konnte. Die Methode gründete sich darauf, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung eines bestimmten Gewichts von einem salpetersauren Salz unter Erwärmen so lange mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, bis die Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanid kein Eisenoxydulsalz mehr zu erkennen gibt.

Darauf hat jedoch Pelouze[3]) die Methode dahin

1) Journ. für pract. Chem. XL, 123.
2) Compt. rend. XXIV, 21.
3) Daselbst, p. 209.

verbessert, dass man mittelst titrirter Lösungen den Salpetersäure-Gehalt im Salpeter quantitativ bestimmt. Nachdem er durch Versuche erforscht hatte, wie 2 Grammen Eisen nach dem Auflösen in 80 — 100 Grammen Salzsäure 1,216 Grammen Salpeter erfordern, um vollständig oxydirt zu werden, d. h. dass 6 Atome Eisen 1 Atom Salpeter erfordern, schreibt er nun vor, dass man 2 Grammen Klavierdraht in der Wärme in 80 — 100 Grammen Salzsäure bei völligem Abschluss der atmosphärischen Luft in einem Kolben, dessen innerer Raum 150 Cubic Centim. entspricht, auflöst, und die Lösung dann mit 1,2 Grammen Salpeter vermischt. Die anfangs braune Lösung klärt sich dann bald und wird gelb. Man giesst die Flüssigkeit dann in einen andern Kolben von 1 Liter Inhalt, spült den Rest in diesen mit Wasser nach, und bestimmt darauf nach Margueritte's[1]) Methode mit übermangansaurem Kali die Quantität von Eisenoxydul in der Lösung. Auf diese Weise kann man den Gehalt an Salpetersäure in anderen salpetersauren Salzen und in Lösungen bestimmen. Pelouze gibt an, dass die Unsicherheit dieser Methode nicht grösser als 0,2 bis 0,3 von 1 Procent sein soll.

Zu demselben Endzweck bedient sich Crum[2]) einer anderen Methode. Er füllt ein 8 Zoll langes und $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser haltendes graduirtes Glasrohr mit Quecksilber, kehrt es um und lässt durch das Quecksilber 6 Gran geschmolzenen Salpeter, darauf ungefähr 50 Gran Wasser und zuletzt 125 Gran reine Schwefelsäure darin aufsteigen. Nach ungefähr 2 Stunden hat die durch die Schwefelsäure freige-

1) Berzelius Jahresb. XXVII, 215.
2) Philosoph. Magaz. XXX, 426.

machte Salpetersäure ihrer ganzen Quantität nach Quecksilber unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Man bezeichnet nun den Stand der Lösung in dem Rohre und bringt ¾ Cub. Zoll von einer warmen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinein, welche alles Stickoxydgas absorbirt, mit Zurücklassung von ein wenig atmosphärischer Luft. Nach der auf diese Weise gefundenen Quantität von Stickoxyd wird der Gehalt an Salpetersäure berechnet. Bei mehreren Versuchen mit reinem Salpeter hat er den Gehalt an Salpetersäure darin als Minimum zu 53,13 und als Maximum 53,73 Procent gefunden, während er nach der Rechnung = 53,36 ist. Diese Methode ist gleichwie die von Pelouze auch zur Analyse von Schiessbaumwolle angewandt worden.

Bestimmung des Schwefels in den niederen Säurestufen desselben.

Da alle Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure, durch ein chlorigsaures Salz zu Schwefelsäure oxydirt werden, so haben Fordos und Gelis [1]) eine titrirte Lösung von einem solchen Salze angewandt, um den Schwefelgehalt in den von ihnen untersuchten niederen Säurestufen des Schwefels zu bestimmen. Das chlorigsaure Salz braucht nicht im geringsten Ueberschuss hinzuzukommen, um allen Schwefel in Schwefelsäure zu oxydiren. Zur Analyse wandten sie nicht mehr als 0,1 Gramm an. Der Geruch nach Chlor gibt dann die geringste Quantität von dem chlorigsauren Salz an, welche im Ueberschuss hinzugekommen ist.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Verbindungen wendet Heintz [2]) folgende Methode an: er legt den organischen Körper, wie gewöhnlich

1) Comptes rend. XXV, 625.
2) Poggend. Ann. LXXI, 145.

bei Verbrennungs-Versuchen in Sauerstoffgas, auf eine Unterlage und das Kupferoxyd in dem vorderen Theil des Rohrs, welches mit einem Will'schen Kugelapparat, der kaustisches Kali enthält, in Verbindung gesetzt worden ist. Während der Operation wird der Schwefel theils zu Schwefelsäure oxydirt, welche mit dem Kupferoxyd in Verbindung tritt und damit zurückgehalten wird, und theils zu schwefliger Säure, welche das Kali aufnimmt. Nach beendigter Operation oxydirt er das schwefligsaure Kali dadurch, dass er es in eine verschlossene Flasche bringt und in dieser mit einer Lösung von chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Das Kupferoxyd wird in Salzsäure aufgelöst und sowohl aus dieser als auch aus der Kalilösung wird die Schwefelsäure mit einem Barytsalz niedergeschlagen. Man hat dagegen den Einwurf gemacht [1], dass er dabei den Schwefel unberücksichtigt gelassen habe, welcher in der Asche enthalten sein müsse, wenn der organische Körper eine solche beim Verbrennen zurücklasse. Aber der Schwefelgehalt derselben, welcher sich immer in Gestalt eines schwefelsauren Salzes darin befinden muss, kann leicht auf gewöhnliche Weise besonders bestimmt werden.

Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure.

Persoz [2], welcher früher eine Methode angegeben hatte, um mittelst einer Lösung von jodsaurem Kali ein Gemisch von schwefliger Säure und Kohlensäure zu scheiden, wobei sich Schwefelsäure bildet, die von der Flüssigkeit aufgenommen wird, während die Kohlensäure gasförmig übrig bleibt, hat jetzt die Mittheilung gemacht, dass man dabei eine Correction

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIV, 404.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 254.

für das Vermögen der Lösung, ihr gleiches Volum Kohlensäuregas zu absorbiren, machen müsse. Er empfiehlt jetzt auch, anstatt der Lösung, sich eines Stärkekleisters zu bedienen, den man an einem Glasstabe befestigt, dann mit jodsaurem Kali überstreut und nun in das Gasgemisch bringt.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Um die Phosphorsäure aus ihren Lösungen auszufällen, schlägt Heintz[1]) vor, die phosphorsauren Salze, so weit sie für sich nicht auflöslich sind, in Essigsäure aufzulösen und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd auszufällen, das gefällte phosphorsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure und Alkohol zu zersetzen, und aus der dadurch erhaltenen Lösung die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde und Ammoniak niederzuschlagen. Aber Heintz als auch Weber[2]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Phosphorsäure, wenn sie als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ausgefällt werden soll, nicht als ᵇPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure) vorhanden seyn darf, sondern dass sie, wenn dieses der Fall ist, vorher durch Glühen mit einem Alkali im Ueberschuss in ᶜPhosphorsäure (dreibasische Phosphorsäure) verwandelt werden muss.

Raewsky[3]) schlägt zur Bestimmung der Phosphorsäure vor, dass man zunächst die Basen, deren Verbindungen mit Phosphorsäure in Essigsäure unlöslich sind, abscheidet. Darauf wird ein Gemisch von Eisenalaun und essigsaurem Natron zugesetzt, das dadurch gefällte phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Die

1) Poggend. Ann. LXXII, 113.
2) Journ. für pract. Chem. XLII, 206.
3) Compt. rend. XXIV, 681.

Lösung wird darauf mit schwefligsaurem Natron vermischt, um das Eisenoxyd in Eisenoxydul zu verwandeln, und dann nach Margueritte's Methode durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali die Quantität von Eisenoxydul bestimmt. Da nun nach Raewsky's Angabe in dem ausgefällten phosphorsaurem Eisenoxyd immer 1 Atom Eisenoxyd mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden ist, wenn es bei Gegenwart von freier Essigsäure gebildet wird, so folgt daraus, dass 1 Atom Phosphorsäure immer 2 Atomen von dem gefundenen Eisenoxydul entspricht.

Prüfung der Bicarbonate von Alkalien auf neutrales Salz.

Zur Prüfung der Bicarbonate von Alkalien auf neutrales kohlensaures Alkali empfiehlt Chevallier [1]), dass man die Lösung davon mit Stärkezucker versetzt und das Gemisch erwärmt, wobei es dann eine gelbe oder braune Farbe annimmt, wenn neutrales Salz darin vorhanden ist.

Bestimmung des Arseniks in Ochern.

Will [2]) hat seine Methode genauer beschrieben, um die Quantitäten von $\bar{A}s$, $\dot{S}n$, $\ddot{S}b$, $\dot{P}b$ und $\dot{C}u$ in den Ochern zu bestimmen, welche sich aus gewissen Quellen absetzen. Er löst den Ocher in Salzsäure auf und setzt der erhitzten Lösung ein wenig schwefligsaures Natron zu, um die Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren, worauf die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Dabei schlagen sich die angeführten Metalle sämmtlich nieder. Ein Theil dieses Niederschlags wird zur Bestimmung des Schwefels angewandt, und der andere Theil mit Schwefelkalium behandelt, welches Schwefelblei und Schwefelkupfer ungelöst zurücklässt, so dass sie dann auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure getrennt wer-

1) Journ. für pract. Chem. XL, 191.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 192.

den können. Die Lösung in Schwefelkalium wird mit Salzsäure versetzt, wodurch die gelösten Schwefelmetalle wieder niedergeschlagen werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit einem Ueberschuss von Cyankalium erhitzt, wobei sich das Arsenik verflüchtigt, während Zinn und Antimon zurückbleiben. Diese beiden letzteren Metalle werden darauf geschieden und bestimmt, indem man sie nach erforderlichen Behandlungen wiegt und das Antimon davon durch metallisches Zinn niederschlägt.

Quantitative Bestimmung des Arseniks.

Kobell[1]) wendet folgende Methode an, um Arsenik, nachdem es von anderen Körpern als Schwefelarsenik abgeschieden worden ist, quantitativ zu bestimmen. Dieses Schwefelarsenik wird mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure oxydirt, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, um alle Salpetersäure auszutreiben. Der Rückstand wird nun mit Kali gesättigt, darauf mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt, eine hinreichende Menge von dünnen Kupferblechen hinein gelegt und damit gekocht. Aus dem Gewichtsverlust wird der Sauerstoffgehalt des Arseniks berechnet.

Scheidung des Arseniks von Antimon.

Ullgren[2]) bedient sich der Methode von Levol, welche in der Bildung von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde besteht, um Arsenik von Antimon zu trennen. Ullgren oxydirt die gelösten Metalle mit Chlor, setzt darauf Weinsäure und ein lösliches Talkerdesalz hinzu, und übersättigt dann mit Ammoniak. Dadurch fällt das arseniksaure Talkerdesalz nieder, welches

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 410.

2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 1.

nach dem Sammeln, Auflösen in Salpetersäure, Verdunsten bis zur Trockne und Erhitzen bis zu + 250° einen Rückstand von $\dot{M}g^2\ddot{\ddot{A}}s$ hinterlässt, welcher in 100 Theilen 73,593 Theile Arseniksäure enthält. Zur Vermeidung einer Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure durch das Erhitzen kann man auch die Lösung der arseniksauren Ammoniak-Talkerde in Salpetersäure bis zur Trockne verdunsten, dem Rückstande eine gewogene Quantität kaustischer Talkerde zusetzen und das Gemisch glühen, indem dann keine Reduction stattfindet.

Zersetzung metallsaurer Metalloxyde.

Um in gewissen Fällen arseniksaure, molybdänsaure, vanadinsaure und phosphorsaure Verbindungen, so wie auch dahin gehörige Mineralien zu zersetzen, wendet R. D. Thomson [1]) Schwefelammonium an, worin sich die Metallsäuren auflösen, mit Zurücklassung der Base.

Bestimmung des Chroms.

Vohl [2]) wendet die Eigenschaft der Chromsäure, mit Oxalsäure Kohlensäure zu entwickeln, an, um in einer Verbindung die Quantität sowohl von Chromsäure als auch von Chromoxyd zu bestimmen. Will man ein chromsaures Salz untersuchen, so vermischt man dieses mit oxalsaurem Ammoniak und mit Schwefelsäure, und nach der entwickelten Quantität von Kohlensäure wird die Menge der Chromsäure berechnet. 1 Atom Chromsäure bildet 3 Atome Kohlensäure. Ist es ein Chromoxydsalz, welches analysirt werden soll, so löst man es zuerst in Wasser auf, setzt so viel kaustisches Kali hinzu, dass der im Anfange gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und leitet dann Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe in

1) Philos. Magaz. XXXI, 258.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 398.

gelbroth übergangen ist, worauf man die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand glüht. Dabei wird das gebildete chlorsaure Kali zersetzt und das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt, welche mit dem Kali verbunden bleibt. Enthält eine Verbindung sowohl Chromsäure als auch Chromoxyd, so werden zwei Proben ausgeführt: zuerst wird die Kohlensäure-Quantität bestimmt, welche das Salz für sich entwickelt, und nachher die Menge von Kohlensäure, welche das Salz entwickelt, nachdem alles Chrom in Chromsäure verwandelt worden ist.

Bestimmung des Goldes.

Henry[1]) bedient sich der folgenden Methode, um Gold quantitativ zu bestimmen. Das Stück Metall, welches auf Gold untersucht werden soll, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Nach dem Auswaschen und Wägen wird es in Königswasser aufgelöst, die Lösung darauf bis fast zur Trockne verdunstet, und nach dem Wiederlösen in Wasser mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Kali-Bicarbonat versetzt, wodurch kohlensaures Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Dann wird alles in eine Flasche gegossen und mit reinem metallischen Kupfer digerirt, wobei sich das Gold niederschlägt. Darauf wird verdünnte Schwefelsäure im geringen Ueberschuss hinzugesetzt, welche das kohlensaure Kupferoxyd auflöst, mit Zurücklassung des metallischen Kupfers und des Goldes. Zuletzt wird das aufgelöste Kupferoxyd mit einer titrirten Lösung von Kaliumeisencyanür ausgefällt und nach der ausgefällten Quantität Kupfer der Gehalt an Gold berechnet.

Bestimmung des Kupfers.

Jacquelin[2]) hat eine von ihm ausgearbeitete

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 4.

2) Revue scientifique, XXIX, 245.

Methode beschrieben, um mit titrirten Flüssigkeiten einen Gehalt an Kupfer in solchen Fällen zu bestimmen, in welchen Pelouze's Methode[1]) nicht angewandt werden kann. Ohne eine gar zu grosse Weitläufigkeit lässt sich jedoch nur schwierig ein Auszug aus der Abhandlung machen, so dass ich hier nur auf die Original-Abhandlung verweisen kann.

Scheidung des Zinns von Antimon.

H. Rose[2]) scheidet Zinn und Antimon auf folgende Weise von einander: Die Metalle werden mit Salpetersäure bis zur völligen Oxydation behandelt und die Lösung bis zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wird im Silbertiegel mit einem Ueberschuss von Natronhydrat geschmolzen und die Masse in der Wärme mit Wasser behandelt, wobei antimonsaures Natron ungelöst zurückbleibt. Das Ungelöste wird noch einige Male mit neuem Wasser behandelt, die Lösungen werden abfiltrirt, das Ungelöste dabei aber nicht auf ein Filtrum genommen. Will dabei das antimonsaure Natron mit durch das Filtrum gehen, so setzt man etwas kohlensaures Natron zu, wodurch jenes Mitfolgen verhindert wird. Darauf wird das antimonsaure Natron in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure aufgelöst, was leicht stattfindet, das Antimon aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und das erhaltene Schwefelantimon so lange in Wasserstoffgas erhitzt, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, wobei nun metallisches Antimon zurückbleibt. Die Lösung des zinnsauren Natrons wird mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wobei sich Schwefelzinn niederschlägt, welches nach dem Aus-

1) Berzelius' Jahresb. XXVII, 217.
2) Poggend. Ann. LXXI, 301.

waschen, am besten noch feucht, in einen Porcellantiegel gebracht und darin bei gelinder Temperatur geröstet wird, bis davon nur noch Zinnoxyd übrig ist, welches gewogen wird.

Scheidung von Nickel und Kobalt.

H. Rose[1]) hat Liebig's Scheidungsmethode von Nickel und Kobalt durch Cyankalium geprüft und hat gefunden, dass sie von allen bis jetzt bekannt gewordenen die beste Methode zur Scheidung dieser Metalle ist. Da sie aber dennoch Vieles zu wünschen übrig lässt, so hat er eine andere ausgedacht und in folgender Art ausgeführt:

Die Lösung der Metalle in Salzsäure wird mit einer hinreichenden Quantität freier Säure versetzt, dann mit vielem Wasser verdünnt und Chlorgas bis zur völligen Sättigung hineingeleitet. Darauf wird unter Umschütteln kohlensaurer Baryt bis zu einem Ueberschuss hinzugesetzt, wodurch sich Kobaltsesquioxyd niederschlägt, wenn man die Flüssigkeit gut durchschüttelt und 24 Stunden lang ruhig stehen lässt. Es hat sich dann ein Gemisch von dem Sesquioxyd mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt darin abgesetzt. Man löst dieses Gemisch in Salzsäure auf, fällt aus der Lösung den Baryt durch Schwefelsäure und, nach dem Abfiltriren des Baryts, den Gehalt an Kobalt durch kaustisches Kali. Das abgeschiedene Kobaltoxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, in Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Das Nickeloxyd wird ebenfalls nach vorhergegangener Abscheidung des Baryts aus der Lösung durch Schwefelsäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen. Auf dieselbe Weise scheidet Rose auch Kobalt von Mangan.

Scheidung des Mangans von Kobalt.

Strecker[2]) hat die von Barreswill angege-

1) Poggend. Ann. LXXI, 545.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 219.

bene Methode [1]) zur Scheidung des Mangans von Kobalt geprüft, und hat gefunden, dass sie nicht anwendbar ist.

Ozon, ein Reagens auf Mangansalze.

Schönbein [2]) hat gezeigt, dass Ozon ein sehr empfindliches Reagens auf Manganoxydulsalze ist, welche, mit Ausnahme von Bleisalzen, die einzigen Salze sind, welche durch das Ozon braun gefärbt werden, davon abhängig, dass Superoxyd gebildet wird, was nicht der Fall ist, weder mit Nickelsalzen noch mit Kobaltsalzen. Wenn man 200 Theile schwefelsaures Zinkoxyd mit 1 Theil schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, das Gemisch in 2000 Theilen Wasser auflöst und mit dieser Lösung einen Papierstreifen durchtränkt, so nimmt dieser in einer Ozon enthaltenden Luft nach 12 Minuten eine deutliche braune Farbe an. Wendet man dagegen 1 Theil $\dot{Mn}\ddot{S}$ auf 1000 Theile $\dot{Zn}\ddot{S}$ an, welche zusammen in 10000 Theilen Wasser aufgelöst werden, so erhält man eine Lösung, welche, wenn man Papierstreifen damit tränkt und diese in eine Ozon-haltige Luft bringt, zwar auch eine braune Färbung veranlasst, die aber dazu eine längere Zeit bedarf. Da das Mangansuperoxyd nach Schönbein [3]) am leichtesten durch schweflige Säure oder salpetrige Säure zu Oxydul reducirt wird, so kann man ein durch Ozon in Folge der Bildung von Mangansuperoxyd gebräuntes Papier mit jenen Säuren fast augenblicklich wieder farblos machen, und dadurch zwei, sich einander controlirende Prüfungen auf vorhandenes Mangan erhalten.

Prüfung der Pottasche auf Soda.

Pagenstecher [4]) prüft Pottasche auf darin vor-

1) Berzelius' Jahresbericht, XXVII, 214.
2) Poggend. Ann. LXXII, 466.
3) Daselbst, S. 457.
4) Journ. für pract. Chemie, XLII, 137.

handene Soda dadurch, dass er sie mit Schwefelsäure in ein neutrales schwefelsaures Salz verwandelt und ein bestimmtes Gewicht von diesem Salz mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali mehrere Male nach einander auswäscht. Dann wiegt er das Ungelöste, zuerst in noch feuchtem Zustande und darauf nach dem Trocknen bei + 100°. Der Gewichts-Unterschied gibt die Quantität des verdunsteten Wassers an und folglich auch (da die Löslichkeit des schwefelsauren Kali's in Wasser bekannt ist) die Quantität von dem schwefelsaurem Kali, welche in dem verdunsteten Wasser vorhanden war, und welche von dem nach dem Trocknen gefundenen Gewicht abgezogen werden muss. Ist dann das gefundene Gewicht geringer, als das vor dem Waschen, so enthielt das Salz auch schwefelsaures Natron, welches von dem mit schwefelsaurem Kali gesättigtem Wasser aufgelöst worden ist.

Analyse der schwefelsauren Thonerde für Fabrikanten.

Jacquelin[1]) hat eine neue Methode beschrieben, wie man durch Anwendung von bloss titrirten Lösungen verschiedener Fällungsmittel mehrere von den verunreinigenden Stoffen, welche in der im Handel vorkommenden schwefelsauren Thonerde enthalten sind, mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ bestimmen kann. Es ist jedoch dazu erforderlich, dass man sich vorher durch eine qualitative Prüfung über die fremden Einmengungen Kenntniss verschafft hat. Die Anwendung dieser Methode kann grossen Nutzen für solche Fabriken haben, in welchen die Prüfung des in Rede stehenden Salzes häufig erforderlich ist, so dass die genauere Beschreibung derselben mehr der angewandten als der theoretischen Chemie angehört.

1) Revue scientifique. XXIX, 279.

Bestimmung der Asche.

H. Rose[1]) und Heintz[2]) haben die von ihnen angewandten Methoden genauer beschrieben, um die Quantität von Asche zu bestimmen, welche ein organischer Körper beim Verbrennen zurücklässt, und um dieselbe zu analysiren.

Alexander's Hydrometer.

Alexander[3]) hat ein von ihm zum praktischen Gebrauch wohl ausgedachtes Instrument beschrieben, welches er *Hydrometer* nennt, um damit das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen. Es gründet sich auf das Princip, dass die Höhen von Flüssigkeiten in zwei mit einander communicirenden Röhren in einem umgekehrten Verhältnisse zu einander stehen, wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Instrumente, welche sich auf dasselbe Princip stützen und zu demselben Endzweck dienen, besitzen wir bereits schon, aber nicht von so praktischer Construction. Da man bei dem Gebrauch dieses Instruments nicht so grosse Quantitäten von Flüssigkeiten nöthig hat, welche sonst zur Bestimmung der specif. Gewichte in anderer Art davon erforderlich werden, so scheint es in Zukunft eine ziemlich anwendbare Geräthschaft für chemische Laboratorien zu werden. Als Probe der Zweckmässigkeit hat Alexander mehrere mit diesem Instrument bestimmte specifische Gewichte mitgetheilt, die alle sehr gut mit denen übereinstimmen, welche durch andere gute Methoden gefunden worden sind. Ausserdem besitzt das Instrument den Vortheil, dass ein Versuch damit in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden kann, und dass man während der Ausführung des Versuchs

1) Poggend. Ann. LXX, 449.
2) Daselbst, LXXII, 113.
3) Daselbst, LXX, 137.

mehrere, einander sich controlirende Bestimmungen machen kann.

Hare's Knallgas-Gebläse.

Hare[1]) hat eine Beschreibung des von ihm construirten Knallgas-Gebläses mitgetheilt, mit dem man in kurzer Zeit bedeutende Quantitäten von Rhodium, Iridium, Osmium-Iridium und Platin schmelzen kann. Das Instrument ist ziemlich complicirt, und es kann eine genügende Darstellung der Zusammensetzung desselben nicht ohne Figuren gemacht werden.

Wallmark's Goniometer.

Wallmark[2]) hat ein von ihm erfundenes Goniometer beschrieben. Ich beschränke mich hier nur auf die Mittheilung der Momente, worin sich dieses Goniometer hauptsächlich von anderen unterscheidet, welche auf dasselbe Princip gegründet sind, wie z. B. das von Wollaston etc.

1. Mit Wallmark's Goniometer kann die richtige Einstellung des Krystalls ohne Suchen verrichtet werden. Man bringt einen kleinen schwarzen Spiegel (welcher bekanntlich zuerst von Kupfer angewandt wurde) in die Richtung, dass das reflectirte Bild der Mire mit dem Fadenkreuz des Fernrohrs zusammen fällt. Darauf wird dieser kleine Spiegel unter dem unverrückten Rohre weggezogen, und an die Stelle desselben der Krystall unter das Rohr gebracht, und zwar mittelst zwei Schrauben in die Lage, dass eine von den in Frage stehenden Ebenen nun die Mire in Coïncidenz mit dem Fadenkreuz reflectirt. Diese Krystallebene ist dann parallel mit dem Spiegel. Nun wird die andere Ebene durch Drehung eines

1) Americ. Journ. of Science and Arts, second Series. Vol. IV.

2) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 162.

Zapfens, dessen Axe immer vollkommen winkelrecht gegen den Spiegel und demnach auch gegen die erstere Krystallebene ist, eingestellt, so dass sie also nur parallel mit sich selbst gedreht und daher nicht verrückt wird, während man die zweite Ebene einstellt. Dadurch kann die Einstellung des Krystalls, welche sonst und besonders bei sehr kleinen Krystallen eine sehr zeitraubende Arbeit ist, sehr rasch und mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden.

2. Zur Vermeidung der Parallaxe, welche entsteht, wenn die Kante des Krystalls nicht in die Richtung der Axe des Instruments fällt, lässt Wallmark das Licht von der Mire, welche er an einem Fenster befestigt hat, durch eine an dem Instrumente angebrachte Glaslinse gehen, oder durch ein System von Linsen, deren Brennweite dem Abstande der Linse von der Mire gleich ist, und er lässt die nun parallelen Strahlen von dem Krystall reflectiren.

3. Um hinreichendes Licht von sehr kleinen Krystallen zu erhalten, oder auch von grösseren aber unvollkommenen Krystallen, welche häufig aus matten Theilen bestehen, mit hier und da vorhandenen sehr kleinen, mit dem Auge nicht unterscheidbaren, unter sich parallelen Ebenen, hat Wallmark eine eigne Art von Verkleinerungs-Fernröhren erfunden, womit die Winckelmessung an solchen Krystallen ein ohne Vergleich genaueres Resultat gibt, wie mit gewöhnlichen oder mit dem blossen Auge.

4. Dieses Goniometer ist auch zu verschiedenen Licht-Polarisations- und anderen optischen Versuchen anwendbar.

Wallmark's Gasometer.

Wallmark[1]) hat auch ein von ihm erfundenes Gasometer von folgender Einrichtung beschrieben: Ein mit dem Boden nach oben gekehrtes cylindrisches Glasgefäss ist mit dem unteren Ende auf eine Bricke festgekittet, welche den obersten Theil eines Dreifusses von Eisen ausmacht. Durch die Mitte des Bodens von dem Glascylinder, welcher jetzt die obere Spitze des letzteren ausmacht, ist ein Loch gebohrt und in dieses ein graduirtes, inwendig kalibrirtes und an beiden Enden offenes Glasrohr eingekittet, welches ich hier das Centralrohr nennen will, und dessen oberes Ende ein Stück aus dem Boden des Cylinders hervorsteht, während das untere Ende fast aber nicht völlig bis auf die Bricke des Dreifusses hinabreicht. Durch diesen Dreifuss geht ein längliches tiefes Loch oder Schacht unter oder als Fortsetzung der Centralröhre. An der Seite des Schachts am Fusse und unter der Bricke sitzt ein durchbohrter Zapfen, worauf ein eisernes Rohr angebracht ist mit einem daran und winkelrecht dagegen eingekitteten Glasrohr, am oberen Ende versehen mit einem Krahn und einem kleinen Trichter, welches mittelst eines Kanals mit dem Schachte in Verbindung steht, in welche Neigung man das Seitenrohr stellen muss, ähnlich der Mohr'schen Gasflasche. Wird nun Quecksilber in den Trichter gegossen und der Krahn geöffnet, so rinnt es durch dieses Seitenrohr hinab in den Schacht, füllt diesen an, steigt darauf in dem Cylinder und dem Centralrohre auf, so dass dadurch das Gas in dem Cylinder comprimirt wird, wenn der Winckelkrahn, welcher ebenfalls in den nach oben gerichteten Boden des Cylinders eingekittet worden,

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 153.

verschlossen ist. Wird dagegen dieser Krahn geöffnet, so tritt dadurch das Gas aus, und das Quecksilber sinkt in dem Centralrohr bis zu derselben Höhe, wie die im Cylinder. Um den Apparat mit Quecksilber zu füllen, wird jener Krahn offen gehalten und das Quecksilber durch den Trichter eingegossen, bis sowohl der Schacht als auch der Cylinder und die Centralröhre damit angefüllt ist und dasselbe durch den Winkelkrahn anfängt auszufliessen, worauf man diesen verschliesst. Will man darauf den Cylinder mit Gas anfüllen, so bringt man die Gasquelle mit dem geöffneten Winkelkrahn in Verbindung, neigt das Seitenrohr so, dass das Quecksilber aus diesem ausfliesst. Das Quecksilber wird dabei in dem Cylinder durch Gas ersetzt, welches durch den Winkelkrahn hineinströmt. Nachdem man dann entweder das Quecksilber im Innern der Centralröhre bis zu derselben Höhe wie in dem Cylinder gebracht oder den Höhen-Unterschied desselben in beiden beobachtet hat, so erhält man das Volum des in Frage stehenden Gases durch Messen des Volums von dem ausgeflossenen Quecksilber, wovon man den Theil abzieht, welcher aus der Centralröhre hinzugekommen ist. Natürlich sind dann noch gehörige Correctionen für die Temperatur und die Elasticität des Gases zu machen. Die Temperatur wird mit einem kleinen Thermometer bestimmt, welcher in den nach oben gerichteten Boden des Cylinders eingekittet worden ist. Die Elasticität bestimmt man am besten mit einem Barometer oder in Ermangelung desselben durch mehrere Beobachtungen verschiedener Quecksilberstände in der Centralröhre.

Soll ein Gas aus einem hineingebrachten Gasgemisch absorbirt werden, so führt man einen gabel-

förmig gebogenen Eisendraht, an dessen kürzerem Ende in einer Art Korb oder Zange ein Cylinder von dem absorbirenden Stoff befestigt ist, z. B. von kaustischem Kali zur Absorption für Kohlensäuregas, durch die Centralröhre hinab bis in den Schacht, so dass das Kali unter dem unteren Rande der Centralröhre seitwärts geschoben werden kann, und das Kali beim Aufziehen des Drahts über dem Quecksilber in dem Cylinder in das Gasgemisch gelangt. Während der Absorption wird durch das Seitenrohr eine entsprechende Quantität Quecksilber nachgefüllt und nach beendigter Absorption wird das Kali wieder zurückgeschoben und herausgezogen. Das Quecksilber in der Centralröhre und in dem Cylinder wird dann wieder in dasselbe Niveau gebracht, das Barometer und Thermometer abgelesen, und man weiss dann nach dem Volum des ausgeflossenen Quecksilbers, wie viel das absorbirte Kohlensäuregas beträgt.

Dieser Apparat bietet unter anderen den Vortheil dar, dass man bei einer einzigen organischen Analyse die Quantität sowohl von Kohlenstoff als auch Stickstoff erfahren kann. Es leidet keinen Zweifel, dass dieser Apparat bei Gas-Analysen alle die Genauigkeit geben kann, welche verlangt wird, wobei er ausserdem den Vortheil hat, dass er sehr transportabel ist und dass er für gewöhnliche Zwecke nicht mehr als 20 Pfund Quecksilber bedarf. Ausser als Gasometer ist dieser Apparat auch anwendbar als Mess-Apparat für die Elasticität der Dämpfe, als Hygrometer, als Differential-Thermometer u. s. w.

Wallmark hat mir nachher primitiv mitgetheilt, dass er bei Gas-Analysen durch *Detonation* das Gas aus dem Apparate in ein oder mehrere besondere, mit Quecksilber gesperrte Verbrennungsröhren treten

lasse und das nach der Verbrennung übrig bleibende Gas in den Apparat wieder zurückbringe, um es dann in der angeführten Art darin zu messen. Daher ist dieser Apparat auch als Gas-Transporteur anwendbar

Warren de la Rue's Kugelapparat zum Absorbiren von Ammoniak.

Warren de la Rue[1]) hat eine kleine Veränderung in der Construction des Glasapparats gemacht, dessen man sich zur Absorption des Ammoniaks bedient hat, wenn man nach Will's und Varrentrapp's Methode beim Verbrennen stickstoffhaltiger Körper den Stickstoff als Ammoniak bestimmt.

Regnault's und Reiset's Eudiometer.

So viel man aus bereits publicirten 2 kleineren Aufsätzen ersehen kann, will es scheinen, dass Regnault und Reiset einen eudiometrischen Apparat construirt haben, mit dem man, durch Messen der Gase und deren Behandlung mit chemischen Agentien, sowohl die atmosphärische Luft als auch die beim Athmen angewandte Luft und mehrere andere Gas-Gemische analysiren kann, mit einer Sicherheit, dass die Resultate nicht mehr als um 3 bis 4 Zehntausendtheile variiren. Eine Zeichnung dieses Apparats ist jedoch noch nicht mitgetheilt worden, gleichwie auch nicht eine vollständigere Beschreibung desselben.

Poumarede's Apparat.

Poumarede[3]) hat, jedoch ohne Zeichnung, einen Apparat beschrieben, mittelst dessen man durch Wägen sehr rasch die Quantitäten von Wasser und von Kohlensäure bestimmen kann, welche beim Athmen in einer bestimmten Zeit hervorgebracht werden, und mit dem man auch unter Wasser leben kann.

---

1) Philosophic. Magaz. XXX, 156.
2) Compt. rend. XXV, 928. 960.
3) Daselbst, XXV, 254.

Pflanzenchemie.

Vegetation. Versuche von Persoz.

Persoz[1]) hat einige Untersuchungen bekannt gemacht, welche von ihm über die Vegetation, besonders in Bezug auf die Behandlung von Hortensien und Weinreben angestellt worden sind. Das Resultat derselben ist jedoch kein anderes, als dass Hortensien sich weit besser entwickeln und fortkommen in einer Erde, welche mit gebrannten Knochen, Salpetersäure und phosphorsaurem Kali vermischt worden ist, und dass dasselbe bei der Weinrebe stattfindet, wenn die Erde, worin sie wächst, mit kieselsaurem und phosphorsaurem Kali und Kalk vermischt worden ist, als wenn diese Pflanzen in einer mit jenen Stoffen nicht gemengten Erde wachsen gelassen werden. Im Uebrigen geht Persoz in einige Raisonnements ein, wie man auf eine Menge von Angaben kein Vertrauen setzen und daraus auch keine zuverlässige Schlüsse ziehen kann, welche darauf hinausgehen, die Schädlichkeit gewisser Stoffe, besonders der Ammoniaksalze zu beweisen, wenn man sie zur Entwickelung des Pflanzenlebens anwendet, indem die Versuche häufig unter solchen Umständen angestellt worden seyen, welche nothwendig mit der Natur der Pflanze, die für die Untersuchung gewählt wurde, im Widerspruche stehen mussten.

1) Compt. rend. XXIV, 559.

Versuche von Polsdorff.

Polsdorff[1]) hat einige Untersuchungen im kleineren Maasstabe angestellt, theils mit künstlich bereiteter Erde in einem abgeschlossenen Raume, und theils mit Gartenerde im Freien, wobei er in beiden Fällen die Erde mit künstlich gemachten Zusätzen vermischte und die Resultate mit denen verglich, welche mit ungemengter Erde erhalten wurden, um dadurch Aufklärungen über das Fortkommen und die Ernährung der Pflanzen zu gewinnen. Die Versuche wurden in 8 hölzernen Kasten von 1,5 Fuss Höhe und 3 Quadratfuss Umfang in der Oberfläche angestellt. Nr. 1 wurde mit gewöhnlicher Gartenerde gefüllt und die übrigen zu $\frac{1}{3}$ mit grösseren Stücken von Ziegelsteinen, darauf als zweite Schicht mit $\frac{1}{3}$ kleineren Ziegelsteinstücken, und nun als oberste Schicht mit $\frac{1}{3}$ feinem Ziegelmehl. Darauf bereitete er sich künstlichen Mineraldünger, bestehend A: aus kieselsaurem Natron-Kali, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Pottasche, Soda und Sand in dem Verhältnisse, dass der Sauerstoff der Basen $\frac{1}{8}$ von denen der Kieselsäure entsprach; B: aus kohlensaurem Kali-Kalk, bereitet durch Zusammenschmelzen von 2,5 Theilen Kreide mit 1 Theil Pottasche; C: aus phosphorsaurem Kali-Natron-Kalk, erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile von Pottasche, Soda und Knochen; D: aus Knochenmehl; und E: aus Gyps. Dem hölzernen Kasten Nr. 2 wurden auf jeden Quadratfuss 2 Loth Mineraldünger zugesetzt, welcher aus 6 Theilen von A, 6 Th. von B, 1 Th. von C, 1 Th. von D und 2 Th. von E zusammengesetzt worden war. Nr. 3 wurde eben so gedüngt wie Nr. 2, aber es wurde auf jeden Quadratfuss noch 1 Loth phosphorsaure

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 180.

Ammoniak-Talkerde hinzugefügt. Nr. 4 wurde auf jedem Quadratfuss mit 2 Loth von einer Asche vermischt, welche durch Verbrennung von flüssigen und festen Menschen-Excrementen erhalten worden war. Nr. 5 wurde mit lufttrocknem Menschenharn und Koth in dem Verhältnisse gedüngt, dass die Quantität davon auf dem Quadratfuss der Asche in Nr. 4 entsprach. Nr. 6 wurde auf dem Quadratfuss mit 2 Loth von der Asche gedüngt, welche beim Verbrennen der ganzen Gerstenpflanze erhalten wird. Nr. 7 wurde mit Pulver der ganzen Gerstenpflanze in einem solchen Verhältnisse gedüngt, dass jeder Quadratfuss eine Quantität davon bekam, welche der Asche in Nr. 6 entsprach. Nr. 8 wurde eben so gedüngt, wie Nr. 2, aber während die vorhergehenden Kasten im Laufe der Versuche mit Regenwasser begossen wurden, wurde Nr. 8 mit einer Lösung von torfsaurem Ammoniak in 1000 Theilen Wasser begossen. Die Besamung geschah mit 72 Gerstenkörnern, aber von den jungen Pflanzen wurden nachher so viele ausgezogen, dass auf jedem Quadratfuss 12 Stück übrig blieben. Die Besamung der 8 Kasten wurde gleichzeitig ausgeführt und diese dann alle neben einander gestellt. Nr. 1 diente zur Vergleichung für die anderen. Hierbei bekam er:

Nummer der Kasten.	Normalzeit der Keimung.	Normalzeit der Blüthe.	Vegetative Thätigkeit für die Samenbildung.	Vegetative Thätigkeit für die Halmbildung.	Körner-Ertrag.	Stroh-Ertrag.	Normalgewicht eines Samenkorns.	Bestandtheile der Samen in Procenten.
1	5 — 7 Tage.	48-50 Tage.	100	100	100	100	$\frac{76}{100}$ Gran.	
2	8 Tage später.	14 Tage später.	42	95	78	103	$\frac{62}{100}$ Gran.	Wasser 16.0 Hülsen 14.5 Stickstofffr. Körp. 53,9 Stickstoffh. Körp. 13,0 Asche 2,6
3	13 Tage später.	13 Tage später.	42	110	90	110	$\frac{62}{100}$ Gran.	Wasser 15,0 Hülsen 14,5 Stickstofffr. Körp. 58,5 Stickstoffh. Körp. 9,0 Asche 3,0
4	4 Tage später.	5 Tage später.	42	95	86	101	$\frac{69}{100}$ Gran.	
5	11 Tage später.	27 Tage später.	87	131	135	154	$\frac{79}{100}$ Gran.	Wasser 14,00 Hülsen 12,50 Stickstofffr. Körp. 62,75 Stickstoffh. Körp. 8,25 Asche 2,5
6	5 Tage später.	4 Tage später.	30	100	90	114	$\frac{63}{100}$ Gran.	
7	4 Tage später.	4 Tage später.	42	105	95	117	$\frac{70}{100}$ Gran.	
8	6 Tage später.	19 Tage später.	50	105	79	112	$\frac{57}{100}$ Gran.	

Ungeachtet Polsdorff einräumt, dass Ziegelmehl nicht die Eigenschaften besitzt, welche ein Boden für die Gerste haben muss, indem es zu sehr zusammensintert und dadurch den Abfluss des Wassers verhindert, so glaubt er doch aus den angestellten Versuchen folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Dass die Gerste in einem rein unorganischen Boden, welcher die Bestandtheile der Asche enthält, sich vollkommen ausbilden kann.

2. Dass ihre organischen Stoffe, welche während

der Vegetation gebildet werden, aus der Atmosphäre abstammen.

3. Dass die Entstehung und Anhäufung von stickstoffhaltigen Materien, (Proteinkörpern), im Widerspruch mit einer ziemlich allgemein verbreiteten Annahme, nicht abhängig ist von dem Gehalte der stickstoffhaltigen Körper, welche sich im Boden befinden, dass es vielmehr den Anschein gewinnt, eine relative Vermehrung der stickstofffreien Substanzen anzunehmen.

4. Dass die verschiedenen Formen des Mineraldüngers verschiedene Erndte-Resultate hervorzubringen im Stande sind, den Vegetationsprocess also heben und senken können, wir aber der Kenntniss der geeignetsten Form zur Zeit noch völlig baar sind.

5.. Dass das hochgepriesene humussaure Ammoniak keinen bedeutenden Einfluss auf den besseren Vegetationsprocess der Gerste ausübt.

6. Dass der Dünger in Form thierischer Excremente einen bedeutend höheren Ertrag liefert, als Dünger in Form der Asche.

7. Dass ein grösserer Wassergehalt der Körner einen grösseren Gehalt an stickstoffhaltiger Materie anzudeuten scheint.

8. Dass ein grösseres specifisches Gewicht der Körner einem grösseren Gehalt an stickstofffreien Körpern zu entsprechen scheint.

Um die Frage: kann der Ertrag einer Gerstenerndte durch eine Mineraldüngung nach Liebig'schen Principien bedeutend erhöht werden? beantworten zu können, so hat Polsdorff vier Versuche unter freiem Himmel angestellt, jeden auf einer Fläche von 13,5 Quadratfuss. Der Boden war ein reicher Sandboden, welcher sonst wenig Humus enthielt. Die Fläche Nr. 1 wurde nicht gedüngt und diente zur Vergleichung

mit den anderen. Die Besamung geschah eben so, wie bei dem Kasten Nr. 1 der vorhin angeführten Versuche. Nr. 2 bekam auf den Quadratfuss 1,5 Loth von dem Dünger, welcher bei der vorhergehenden Versuchsreihe bei dem Holzkasten Nr. 2 angewandt und erwähnt worden ist, und ausserdem 0,75 Loth phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde auf den Quadratfuss. Nr. 3 wurde auf jedem Quadratfuss mit 0,75 Loth phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde gedüngt. Nr. 4 erhielt 1,5 Loth Ammoniak-freien Mineraldünger, gleichwie bei dem oben angeführten Versuch mit dem Holzkasten Nr. 2. Bei allen 4 Versuchen war die Zeit des Keimens = 7, die der Blüthe = 50 und die der Reife = 93 Tage.

Nummer der Fläche.	Erhaltene Körner.	Erhaltenes Stroh.	Summe der Körner und des Strohs.
1	1,25 Pfund	2,00 Pf.	3,25 Pf.
2	1,50 „	1,75 „	3,25 „
3	1,25 „	1,50 „	2,75 „
4	1,00 „	1,25 „	2,25 „

Bei diesen Versuchen zeigte es sich also, dass der gemengte Mineraldünger in der Fläche Nr. 2 um 20 Procent mehr Körner gab, als in Nr. 1, dass die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, wenn man sie allein anwendet, keinen Einfluss auf die Samenbildung ausübt, aber nachtheilig auf die Strohbildung einwirkt, und dass der Ammoniak-freie Mineraldünger hemmend für die Vegetation ist.

Nothwendigkeit einer geeigneten Form für den Mineraldünger.

Liebig[1]) hat diesem Aufsatz von Polsdorff einige Bemerkungen hinzugefügt, wobei er von dem Princip ausgeht, dass die Pflanzen ihren ganzen Kohlenstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre nehmen, aber die übrigen Bestandtheile aus der Erde, und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 194.

demnach der Ansicht ist, dass auch eine besondere Rücksicht auf die Form genommen werden müsse, in welcher den Pflanzen die unorganischen Bestandtheile zur Aufnahme dargeboten werden. Denn eben so, wie ein Stoff als Nahrungsmittel begehrt wird und nützlich ist, wenn man ihn in einer gewissen Form verzehrt, aber untauglich ist und schädlich wird, wenn man ihn in einer anderen Form geniesst, verhält es sich auch mit den Düngerarten für Pflanzen, was durch mehrere Untersuchungen seine Bestätigung findet. Dass die thierischen Excremente die unorganischen Bestandtheile in der für die Pflanzen vortheilhaftesten Form enthalten, räumt er allerdings ein, aber er glaubt auch, dass es für die Gegenwart nur ein Mangel an unseren Kenntnissen sei, wenn wir sie nicht in der besten Form ersetzen können. Dass jedoch Silicate, welche durch Schmelzen hervorgebracht werden sind, nicht die Silicate ersetzen können, welche im verrotteten Stroh enthalten sind, findet er sehr natürlich. Im Uebrigen bestreitet Liebig keineswegs die Nothwendigkeit organischer Körper in der Erde für die Entwickelung der Pflanzen, weil durch Verwesung derselben Ammoniak und Kohlensäure entstehen, welche für die Pflanzen eine besondere Wichtigkeit haben. Er erwähnt auch, wie er dadurch, dass er thierischen Dünger mit kleinen Quantitäten Sägespänen versetzte und dann damit einen sehr unfruchtbaren Boden düngte, einen mehrfach grösseren Ertrag bekommen habe, als wenn der Boden nur allein mit thierischem Dünger versehen gewesen war. Die Ursache davon liegt seiner Ansicht nach hauptsächlich in der Löslichkeit der phosphorsauren Talkerde und Kalkerde in der Kohlensäure, welche bei der Verwesung der Sägespäne gebildet wird, und

welche beim Regnen die Bildung von Kohlensäure-haltigem Wasser veranlasst, welches dann das Lösungsmittel für jene Salze wird. Endlich erwähnt er noch, dass die Wirkung des thierischen Düngers einen bedeutend grösseren Effect hervorgebracht habe, wenn er mit mineralischem Dünger vermischt worden war, als wenn dieses nicht stattgefunden hatte.

Eine nicht bemerkte Quelle für den Stickstoff.

Möge es mir bei dieser Gelegenheit erlaubt sein, auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher, so viel mir bekannt geworden, noch von keinem Landwirthschafts-Chemiker in Betracht gezogen worden ist, und welcher meiner Ansicht nach für die Fälle berücksichtigt werden muss, wo der Dünger mit alkalischen Stoffen oder Kalk für die Pflanzen-Cultur angewandt wird. Es will nämlich scheinen, dass auch beim Verwesen von Stickstoff-freien Körpern der Stickstoff aus der Luft absorbirt werde. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird dieser Stickstoff als Ammoniak aufgenommen, worauf er als solcher mit den humusartigen Säuren in Verbindung tritt, welche bei dem Verwesungsprocesse gebildet werden. Aber Mulder hat dargelegt, mit welcher starken Verwandtschaft diese Säuren das Ammoniak binden und zurückhalten, nachdem sie einmal damit in Verbindung getreten sind. Erinnern wir uns dann, wie diese ammoniakalischen Verbindungen mit anderen Basen, z. B. Kali und Kalk, zu Doppelsalzen vereinigt werden können, und dass sie erst, wenn sie einen gewissen Ueberschuss von Ammoniak aufgenommen haben, dieses letztere einem Theil nach wieder abgeben, so sieht man leicht ein, wie durch eine solche wechselseitige Einwirkung dieser Stoffe eine für die Pflanzen reichliche Quelle von stickstoffhaltigen Körpern unter gewissen Umständen vorhanden sein kann. Ziehen wir

ausserdem in Betracht, dass alle organischen Verbindungen ein Streben besitzen, sich zu solchen Elementar-Verbindungen umzusetzen, worin die Elemente den grössten Bestand haben, dass ferner diese Umsetzung durch Mitwirkung von starken Basen erleichtert wird, dass, gleichwie Zucker-Kalk ein Bestreben hat, im Laufe der Zeit kohlensauren Kalk zu bilden, auch das humussaure Ammoniak ein ähnliches Streben haben muss, so nehmen wir in dieser Eigenschaft nicht allein eine neue Quelle für die Abgabe von noch mehr Ammoniak wahr, sondern wir erfahren dabei auch (wenn die Kohlensäure aus diesen Verbindungen durch Humussäure ausgetrieben wird), wie die stärkeren Basen für die Circulation innerhalb der organischen Elemente ihre Wichtigkeit darlegen. Ich habe diese allgemeinen Ansichten darlegen zu müssen geglaubt, nicht bloss um zu zeigen, wie der Stickstoff vielleicht auch auf einigen anderen Wegen, als welche man bis jetzt für die einzigen gehalten hat, in die Pflanzen gelangen kann, sondern auch um die Chemiker darauf aufmerksam zu machen, welche Gelegenheit haben, in grösseren Laboratorien nach mehrfachen Richtungen die Fragen zu untersuchen und experimentell zu behandeln, welche sich auf theoretischem Wege von selbst aufstellen.

Vegetation der Ackerwicke.

Schleiden[1]) und Schmid haben gemeinschaftlich die Vegetations-Verhältnisse der Ackerwicke (Vicia sativa) in den folgenden 4 hauptsächlich verschiedenen Entwickelungsperioden studirt: 1) wenn nach den Cotyledonen die ersten Blätter entfaltet waren; 2) wenn sie zu blühen anfangen und schon einzelne Hülsen angesetzt hatten; 3) wenn die meisten Schoten der Reife nahe waren, und 4) wenn alle Hülsen da-

1) Poggend. Ann. LXXI, 138.

von vollkommen reif geworden waren. Sie haben dabei sowohl die elementare Zusammensetzung und den Gehalt an feuerbeständigen Körpern eines jeden Theils der Pflanze in den verschiedenen Vegetationsperioden, als auch das absolute Gewicht aller Theile in jenen Perioden bestimmt. Die Resultate, welche sie aus ihren Versuchen ziehen, sind: 1) Das Gewicht einer Pflanze in der ersten Periode verhält sich zum Gewicht der reifen Samen, wie 1 : 1,29. 2) Der absolute Gehalt an Stickstoff bleibt in der ersten Periode unverändert, wogegen ungefähr $\frac{1}{8}$ Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verloren geht. Zugleich wird der Gehalt an Asche in der Pflanze während dieser Periode um 47 Procent vermehrt. 3) Von der ersten bis zur vierten Periode wird die absolute Quantität eines jeden besonderen Bestandtheils vermehrt, woraus folgt, dass die Pflanze von dem, was sie einmal aufgenommen hat, niemals etwas wieder abgibt (was mit dem in 2 Angeführten übereinstimmt). 4) Wiewohl sich die absolute Quantität von Stickstoff in der Pflanze vom Beginn der ersten Periode an bis zu Ende der vierten um 32 Mal vervielfacht, so nimmt die relative Menge desselben im Stengel während derselben Zeit um 9,11 bis 2,36 Procent ab, woraus folgt, dass die Pflanze relativ um so reicher an Stickstoff, je jünger sie ist. 5) Von der ersten bis zur letzten Periode wird die Quantität von Kohlenstoff um 67, die des Wasserstoffs um 65, aber die des Sauerstoffs um 71 Mal vergrössert. 6) Der absolute Aschengehalt steigt von der ersten bis zur vierten Periode auf das 70fache; die bedeutendste Zunahme findet aber von der gekeimten Pflanze bis zum Anfang des Blühens statt, fast um das 51fache, und in dieser Periode ist der relative Aschengehalt am gröss-

ten. 7) Von der dritten bis zur vierten Periode vertheilt sich die Asche in der Pflanze sehr ungleich, indem sich die grössere Menge derselben allmälig in die Samen und Hülsen zieht und den Stengel verhältnissmässig arm an Asche zurücklässt. 8) Blosse procentische Bestimmungen haben wenig Werth, um uns die Gesetze der Vegetation kennen zu lehren, und solche Bestimmungen bekommen erst dadurch einen grösseren Werth, wenn man sie auf ein mittleres absolutes Gewicht der Pflanzen und Pflanzentheile beziehen kann.

Versuche mit Mineraldünger.

Kuhlmann[1]) hat seine Untersuchungen über die Wirkung des Mineraldüngers fortgesetzt, und er hat mehrere beschrieben. Ich will hier nur die Versuche anführen, welche er im Jahre 1848 auf einer Wiese angestellt hat.

Versuch:	Düngerart, welche am 20. April 1846 angewandt wurde,	Quantität des Düngers auf ein Hectare.	Eingeerndtetes Heu am 8. Juni 1846.	Vermehrter Ertrag in Folge des angewandten Düngers.	Verminderter Ertrag durch den angewandten Dünger.
1	Ohne Düngung	—	3323 Kilogr.	—	—
2	Schwefels. Ammoniumoxyd	200 Kilogr.	5856 „	2533 Kilogr.	
3	Schwefelsaures Ammoniumoxyd	200 „	6496 „	3173 „	—
	Kochsalz	133 „			
4	Kochsalz	133 „	3706 „	383 „	—
5	Trocknes kohlens. Natron	125 „	2890 „	—	433 Kilogr.
	Schwefelsaures Natron	83 „			
	Kochsalz	67 „			
	Kieselsaures Kali	350 „			
	Kaustischer Kalk	300 „			
	Knochenasche	180 „			
6	Kochsalz	67 „	4660 „	1336 „	—
	Salpetersaures Natron	200 „			
	Schwefelsaures Natron	83 „			
	Kieselsaures Kali	350 „			
	Kaustischer Kalk	300 „			
	Knochenasche	180 „			
7	Salpetersaures Natron	200 „	4726 „	1403 „	—

Thonerde in Pflanzen.

Da man in Folge der, während der letzten Jahre

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 265.

ausgeführten analytischen Untersuchungen vielen Zweifel erhoben hat, ob Thonerde in der Asche von Pflanzen wirklich enthalten sei, so hat Salm-Horstmar[1]) die Asche von Lycopodium complanatum darauf untersucht, von welcher Pflanze angegeben worden ist, dass sie die Thonerde in grösserer Menge enthalte. Er hat gefunden, dass die Asche dieser Pflanze wirklich 38,5 Procent Thonerde enthält. Aber als er dann auch andere Pflanzen darauf untersuchte, welche auf demselben Boden gewachsen waren, als Juniperus communis, Erica vulgaris, so fand er darin zwar ebenfalls Thonerde aber in so geringer Quantität, dass sie nur für eine vorhandene Spur erklärt werden kann.

Schwefel- und Phosphorgehalt der Pflanzen.

Sorby[2]) hat den Gehalt an Schwefel und Phosphor in einer Menge von allgemeiner angebauten Pflanzen bestimmt, und er hat auf den Grund dieser Analysen berechnet, mit wie viel Gyps und Knochenasche ein Feld gedüngt werden muss, um dadurch den Schwefel und Phosphor zu ersetzen, welcher durch eine Erndte davon weggeführt worden.

Substitutionsideen von Laurent.

Laurent[3]) hat seine Ideen über die Deutungsweise von Substitutionen der Elemente in einer Abhandlung entwickelt, welche zugleich den Endzweck hat, die dualistischen Ansichten und Begriffe von Paarungsverhältnissen zu widerlegen, welche Berzelius in den letzteren Jahren fast allein auf eine so schöne Weise entwickelt hat. Was seine Nachträge zu der Substitutions-Theorie anbetrifft, so sind sie nur schwierig im Auszuge mitzutheilen, und ich will daher nur ein Beispiel davon anführen. Da er, unter Annahme

1) Journ. für pract. Chemie, XL, 302.
2) Philosoph. Magaz. XXX, 330.
3) Compt. rend. XXIV, 219.

der Atomgewichte für N und H von Berzelius, NH^4 mit Am repräsentirt, und das, was er Ammonium mercurè, bimercurè etc. nennt, mit Åm, Ä̊m, so werden die Formeln für den Typus gewisser Verbindungen, welche mit dem salpetersaurem Kali zusammenstehen, unter Annahme, dass Kali $= K^2O$ ist, folgende:

Salpetersaures	Kali	NO^5K.
„	Ammoniumoxyd	NO^5 Åm.
„	Quecksilberoxyd	NO^5Hg.
„	Bimercurammoniumoxyd	NO^5 Ä̊m.

Ein Urtheil von mir über solche Geistesproducte hat allerdings keinen grossen Werth. Aber ungeachtet ich das schöne Streben des ausgezeichneten französischen Experimentators wohl einsehe und anerkenne, wodurch derselbe zu einer Erklärung aller Verbindungsverhältnisse aus einer einzigen Einheit zu gelangen und dieselben dem Auge auf eine einfache Weise zur Vergleichung vorzulegen sich bemüht, so kann ich doch nicht umhin, den von Laurent betretenen Weg als ganz und gar falsch zu bezeichnen, indem er eine völlige Unterdrückung der wahren Art der Phänomene umfasst. Gerade wegen der Mängel während der ganzen Fortsetzung von Anfang an, hat wahrscheinlich sich kein Chemiker die Mühe geben wollen, ihn in den Einzelheiten zu vernichten, da jeder doch deutlich einsieht, dass er keinen längeren Bestand hat, als ihn der fleissige Gründer selbst unterhält. Was ferner Laurent's Kritik der Paarungsverhältnisse anbetrifft, so scheint er sich nicht in die Weise hineingedacht zu haben, in welcher die chemischen Verbindungen von der Seite her zu betrachten sind, weshalb er auch nicht auffassen kann,

wie viele Combinationen zwischen den Elementen nach einer solchen Ansicht angegeben werden müssen, welche wir zwar gegenwärtig noch nicht in ihrem isolirten Zustande angetroffen haben, deren Existenz anzunehmen aber doch nicht absurd ist, und wie gerade ein grosser Theil von dem, was die Chemiker noch in Zukunft zu erforschen haben, in der Darlegung und Erforschung derselben besteht. Der eine Versuch, die Formel eines basischen salpetersauren Salzes von Quecksilberoxyd nach der dualistischen Ansicht anzugeben, zeigt es deutlich, wie wenig Laurent in den Ansichten bewandert ist, welche Anderen angehören. Im Uebrigen gibt die Abhandlung im Vorbeigehen als Neu an, dass Laurent durch Einleiten von Chlor in schwefelsaures Strychnin einen Körper erhalten hat, welcher mit einer Formel repräsentirt werden kann, die Strychnin vorstellt, worin 1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Chlor ausgewechselt worden ist, und welcher, unter Annahme einer solchen Zusammensetzung, mit 7 Atomen Wasser krystallisiren soll. Derselbe soll auch eben so giftig, wie Strychnin seyn. Auch ist es Laurent geglückt, im Brucin 1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Chlor auszuwechseln, ohne die basischen Eigenschaften des Brucins aufzuheben. Nach anderen Ansichten, als nach denen der Substitution, beweisen diese Auswechselungen gegen Chlor nichts anderes, als dass der mit dem Ammoniak gepaarte Körper in den organischen Basen selbst zusammengesetzt ist und bis zu einem gewissen Grade metamorphosirt werden kann, ohne dass dadurch alle ursprünglichen Eigenschaften verändert werden. Ich glaube, dass man noch niemals grosse wissenschaftliche Gebäude aufgeführt hat, um eine chemische

Aehnlichkeit zwischen allen den schwefelsauren einatomigen unorganischen Salzen darzulegen, welche z. B. mit 6 Atomen Wasser krystallisiren.

Pflanzensäuren. Bereitung der Benzoesäure.

Herzog[1]) hat Mohr's Vorschrift zur Bereitung der Benzoesäure geprüft, wobei dieser beabsichtigte, ein Verflüchtigen der Säure zu vermeiden, und welche darin besteht, dass wenn die Benzoesäure durch Erhitzen des Benzoeharzes in einem eisernen Grapen bereitet wird, man diesen luftdicht mit einem Trichter von Blech und diesen wiederum oben an seiner Spitze mit einem Pappkasten in Verbindung bringt. Herzog hält alles dieses für überflüssig und er wendet ganz einfach einen Hut an, welcher Aussen mit Leim überstrichen worden ist, und welcher dann auf den Grapen aufgesetzt wird. Riecker[2]) wendet als Sublimationsgefäss einen 8 Zoll weiten und 3½ Zoll hohen, inwendig glasirten Topf von gebranntem Thon an, worauf er einen aus starkem und doppelt genommenen Papier verfertigten Hut von 2 — 3 Fuss Höhe setzt. Dieser Topf wird dann in ein Gefäss von Eisenblech gesetzt, darin mit Sand umschüttet und 9 bis 11 Mal nach einander erhitzt, jedes Mal eine Stunde lang. Auf diese Weise hat er aus 1 Pfund Benzoë 7 Drachmen und 29 Gran Benzoesäure erhalten. Riecker gibt den Schmelzpunkt der Benzoesäure zu + 121°,5 und den Siedepunkt zu + 235° an. Walz[3]) hat einige Versuche angestellt, um zu erfahren, eine wie grosse Quantität von der Benzoesäure erhalten wird, wenn man sie auf verschiedene Weise aus der Benzoe darstellt, wobei er

1) Archiv der Pharm. LII, 14.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XV, 84.
3) Daselbst, S. 156.

folgende Resultate bekam: 1) Durch Auflösen des Harzes in Alkohol, Vermischen der Lösung mit Natron und Ausfällen mit Schwefelsäure erhielt er $8\frac{5}{8}$ Unzen Säure aus 4 Pfund gewöhnlicher Benzoe, $16\frac{1}{2}$ Unze aus 6 Pfund einer reinen Benzoe und $4\frac{3}{4}$ Unzen aus 3 Pf. einer unreinen Benzoë. 2) Durch Ausziehen der Benzoë mit kaustischem oder kohlensaurem Natron und Fällen mit Schwefelsäure bekam er $18\frac{1}{2}$ Unze Säure aus 10 Pfund Benzoë, $9\frac{5}{8}$ Unzen aus 5 Pfund einer reinen Benzoë und 15 Unzen aus 6 Pfund von einer sehr zusammenhängenden Harzmasse. 3) Durch Behandeln der Benzoë mit Kalk und Ausfällen der Benzoësäure mit Salzsäure erhielt er $3\frac{3}{4}$ Unzen Benzoesäure aus 2 Pf. gewöhnlicher Benzoë und $11\frac{1}{4}$ Unze Säure aus 7 Pf. einer unreinen Benzoë. Im Uebrigen bemerkt Walz, dass in den letzteren Jahren eine Benzoësäure im Handel vorkomme, welche aus Pferdeharn dargestellt worden, und dass er vergebens gesucht habe, durch Vermischung dieser Säure mit Benzoë und Umsublimirung dieselbe von den anhängenden Körpern zu befreien, welche bei der Sublimation nach Pferden riechen.

Benzoësaures Kali mit Chlor.

St. Evre[1]) hat gefunden, dass wenn man benzoësaures Kali in Wasser auflöst und Chlor in die Lösung einleitet, eine ganz andere Umsetzung der elementaren Bestandtheile der Benzoësäure stattfindet, als wenn man die Benzoësäure für sich mit Chlor behandelt, worüber die Resultate der Untersuchungen von Herzog und Stenhouse bekannt sind. Wird nämlich Chlor in eine alkalische Lösung von benzoësaurem Kali geleitet, so entwickelt sich eine Zeitlang reichlich Kohlensäuregas, während sich das Kalisalz

1) Comptes rend. XXV, 912.

einer neuen Säure aus der Lösung absetzt. Wird dieses Salz gereinigt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die neue Säure für sich, welche nach wiederholten Umkrystallisationen einen Körper vorstellt, welcher bei + 80 bis 83° schmilzt, sich verflüchtigen lässt, und nach der Formel $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ zusammengesetzt ist. Diese Zusammensetzung ist auch durch die Analyse ihres Silbersalzes controlirt worden.

Indem St. Evre das Chlor in dieser Verbindung als einen bloss den Wasserstoff substituirenden Bestandtheil ansieht, wird er zur Annahme eines primitiven Körpers geführt, welcher nach der Formel $C^{12}H^{5}O^{4}$ zusammengesetzt ist, und welcher sich nur um 2 Atome Sauerstoff von dem Phanolsäurehydrat unterscheidet. Aus diesem Grunde nennt er auch die neue Chlorverbindung *Acide phenilique monochloruré*. Ungeachtet St. Evre anführt, dass die Monochlorphanolsäure bei der Destillation mit überschüssigem kaustischem Kali $C^{10}H^{5}Cl$ hervorbringt und dass dieser Körper wiederum beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure den Körper $C^{10}H^{8}ClNO^{4}$ bildet, welcher, wenn man ihn nach Zinin's Methode in Ammoniak-haltigem Alkohol auflöst und ihn in dieser Lösung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, die Bildung von $C^{10}H^{6}ClN$ veranlasst, so scheint mir die erste von diesen Angaben noch sehr problematisch zu sein, weil aus ihr folgt, dass bei der Destillation kohlensaures Kali zurückbleibt, während man hätte erwarten sollen, dass sich das Chlor mit Kalium vereinigt haben würde. Daher glaube ich, dass allen diesen Verbindungen nicht eher ein völliges Vertrauen geschenkt werden kann, als bis wir genauer über die Eigenschaften unterrichtet sind und

eine Mittheilung der bei der Analyse erhaltenen Zahlen bekommen haben werden. Erst dann ist es Zeit zur Benennung dieser Verbindungen.

Chrysamminsäure.

Mulder[1]) hat die Chrysamminsäure untersucht und er gibt an, dass sie nach der Formel $C^{14}HN^2O^{11} + \dot{H}$ zusammengesetzt ist. Die Formel dafür, wie sie aus den früheren Analysen von Schunck abgeleitet worden war, ist $= C^{15}HN^2O^{12} + \dot{H}$. Nach Mulder sind die Salze dieser Säure nach der Formel $C^{14}HN^2O^{11} + \dot{r} + x\dot{H}$ zusammengesetzt, worin $x = 3$, wenn $\dot{r}$ Kali oder Natron ist, $x = 4$, wenn $\dot{r}$ Kupferoxyd ist, $x = 5$, wenn $\dot{r}$ von Baryt, Manganoxydul oder Bleioxyd ausgemacht wird, und $x = 6$, wenn $\dot{r}$ Kalkerde oder Talkerde ist. Es ist auch ein basisches Bleisalz angegeben worden, aber der Wassergehalt darin wurde nicht bestimmt. Die Salze verlieren das angegebene Wasser zwischen + 145° und 155°. Das Barytsalz hält bei + 110° noch 2 Atome Wasser zurück.

Die Chrysamminsäure vereinigt sich mit Ammoniak unter Abscheidung von 1 Atom Wasser, und die Zusammensetzung des Amids dieser Säure soll nach Mulder $= C^{14}H^4N^3O^{11}$ sein.

Die Chrysamminsäure ist eine starke Säure und sie bildet detonirende Salze. Zieht man 1 Atom Salpetersäure von ihrer Zusammensetzung ab, so wird

$$\frac{\begin{array}{l}C^{14}HN^2O^{11}\\ \quad NO^5\end{array}}{C^{14}HN\,O^6}$$

erhalten, was Anilinsäure $- 3\dot{H}$ ist und also einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Säuren ausweist.

Mulder hält es ferner für wahrscheinlich, dass so-

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 250.

wohl die Anilinsäure als auch die Chrysamminsäure Oxamid enthalten. In diesem Falle sind sie:

Anilinsäure $= \ddot{C} + 3\dot{H} + C^{12}HNO^{3}$

Chrysamminsäure $= \ddot{C} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + C^{12}HNO^{3}$.

Das letzte Glied $= C^{12}HNO^{3}$ ist auch in der Pikrinsalpetersäure enthalten, gepaart mit $\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$, indem die Formel derselben $= C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$ ist. Die Styphninsäure scheint nicht hierher zu gehören, weil sie 1 Atom Sauerstoff mehr enthält, als erforderlich ist, um mit 2 Atomen Salpetersäure und mit diesem Körper eine damit übereinstimmende Verbindung hervorzubringen.

In so fern die Amide der Chrysamminsäure und Anilinsäure wirklich Oxamid enthalten, so werden nach Mulder ihre Constituenten:

$C^{14}H^{4}N^{3}O^{11}$ (Chrysamid) $= C^{2}H^{2}NO^{2}$ (Oxamid) $+ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ (Salpetersäure) $+ \dot{H}$ (Wasser) $+ C^{12}HNO^{3}$ (Pikringruppe).

$C^{14}H^{6}N^{2}O^{8}$ (Anilamid) $= C^{2}H^{2}NO^{2}$ (Oxamid) $+ 3\dot{H}$ (Wasser) $+ C^{12}HNO^{3}$ (Pikringruppe),

welche Zusammensetzung für das Anilamid auch von Cahours gefunden worden ist.

Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze.

Cahours[1]) hat nun einen vollständigen Bericht vorgelegt über seine Untersuchungen der Producte, welche bei der Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze gebildet werden, und worüber er schon vor einigen Jahren[2]) vorläufig einige Angaben mittheilte. Nachdem er im Anfange gezeigt hatte, dass oxalsaure Alkalien, wenn man sie mit Alkali im Ueberschuss versetzt und dann mit Brom behandelt, bei

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 484.

2) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 434.

+ 40 bis + 50° Kohlensäure entwickeln und alkalische Bromüre bilden, ging er zu Versuchen über die Einwirkung des Broms auf acetylsaure Salze über, wobei er fand, dass sie keine Reaction auf einander ausüben, sondern dass sich das Brom nur darin auflöst und unveränderte acetylsaure Salze auskrystallisiren, wenn man die Alkohollösung bis zur Krystallisation verdunstet, welche erhalten wird, wenn man die zur Trockne verdunsteten Lösungen mit Alkohol behandelt.

Setzt man Brom in kleinen Portionen zu einer concentrirten Lösung von *citronensaurem Kali*, so wird es davon aufgenommen, die Flüssigkeit erwärmt sich, während Kohlensäure weggeht. Man fährt dann mit dem Zusetzen von Brom fort, so lange noch durch weggehende Kohlensäure ein Aufbrausen bewirkt wird, und sich die Flüssigkeit durch im Ueberschuss hinzugekommenes Brom etwas färbt, welcher Ueberschuss jedoch nachher durch einen Zusatz von etwas verdünntem kaustischem Kali wieder weggenommen wird. Dabei scheidet sich dann eine farblose, ölartige Flüssigkeit auf dem Boden ab, welche sehr aromatisch riecht, und dem Bromoform sehr ähnlich aussieht. Diese Flüssigkeit ist zusammengesetzt, und sie enthält drei verschiedene Körper, von denen der flüchtigste das schon bekannte Bromoform ist, der zweite von einer festen, krystallisirbaren neuen Bromhaltigen Verbindung ausgemacht wird, und der dritte eine Verbindung ist, die in so geringer Quantität erhalten wird, dass Cahours davon keine zu Versuchen hinreichende Menge reinigen und darstellen konnte.

Man fängt damit an, das abgeschiedene rohe Oel durch Auswaschen mit Wasser von Bromkalium zu

befreien und es dann mit Wasser zu destilliren, wobei eine Flüssigkeit übergeht, welche rectificirt und, wenn sie einen constanten Siedepunkt erreicht hat, über Chlorcalcium getrocknet wird. Sie ist dann farblos, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, ein specif. Gewicht von 2,9 bei + 12°, kocht bei + 152°, und wird durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali in ameisensaures Kali und in Bromkalium verwandelt. Ueberhaupt zeigte sie alle Eigenschaften von Bromoform = C^2HBr^3, und dass sie dieses war, wurde ausserdem noch bestätigt durch eine Analyse derselben und durch das specif. Gewicht davon in Gasform, welches = 8,632 gefunden wurde.

Bromoxaform.

Nachdem das rohe Oel durch die Destillation mit Wasser von Bromoform befreit worden ist, bleibt in der Retorte ein Körper zurück, welcher beim Erkalten krystallisirt. Dieser wird mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol gereinigt, woraus er, wenn die Lösung gesättigt ist, beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln anschiesst. Lässt man dagegen die Lösung in Alkohol freiwillig verdunsten, so schiesst er daraus in farblosen, durchsichtigen grossen Tafeln an. Er ist unlöslich in Wasser aber auflöslich in Aether und in Holzalkohol. Schmilzt bei + 74 bis 75°. Wird er für sich destillirt, so verändert er sich einem Theil nach unter Verlust an Brom. Concentrirtes kaustisches Kali löst ihn in der Kälte auf, aber in der Wärme wird er dadurch zersetzt, wobei Bromkalium und oxalsaures Kali in der Lösung gebildet werden, während Bromoform weggeht. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelinder Wärme in geringer Menge auf, aber im Sieden wird er dadurch so verändert, dass Brom und ein ölartiger Kör-

per davon weggehen. Durch mittelstarke Salpetersäure wird er in der Kälte nicht verändert, aber in der Wärme löst er sich einem Theil nach darin auf, und beim Erkalten schiessen aus der Lösung kleine, weisse, glänzende Nadeln an. Die Zusammensetzung desselben ist nach einer Mittelzahl von 5 Analysen:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	7,778	6	7,67
Wasserstoff	0,316	1	0,21
Brom	85,908	5	85,30
Sauerstoff	—	4	6,82
			100.

Cahours nennt diesen Körper *Bromoxaform* und gibt dafür die Formel $C^6HBr^5O^4$. Aber Berzelius[1]) hat schon früher in Folge der davon bekannt gewordenen Eigenschaften die Ansicht aufgestellt, ob nicht die rationelle Formel dafür $= 2(CBr^3 + 2\ddot{C}) + 3CHBr^3$ sey, wonach dann also das Atomgewicht dafür 3 Mal so gross sein würde, wie Cahours angenommen hat. Dann wäre er als ein mit Bromoform vereinigtes Oxalbiacibromid zu betrachten, was allerdings auch am nächsten mit seinen chemischen Verhältnissen übereinstimmt.

Citronensaures Natron und citronensaurer Baryt verhalten sich gegen Brom auf dieselbe Weise, wie citronensaures Kali, indem sie die Bildung sowohl von Bromoform als auch von Bromoxaform veranlassen. Dagegen verhält sich citronensaures Ammoniumoxyd ganz anders, indem sich bei der Einwirkung des Broms darauf zwar eine reichliche Menge Kohlensäure entwickelt, aber nicht die geringste Spur von einem ölartigen Körper gebildet wird.

1) Lehrbuch der Chemie. Dresd. u. Leipz. 1847 Th. W. S. 159.

Bei der Destillation der Citronensäure wird Aceton gebildet.

Ungeachtet die Producte, welche bei der Destillation der Citronensäure aus dieser gebildet werden, in mehreren Beziehungen durch die Untersuchungen mehrerer Chemiker sehr wohl erforscht worden sind, so hat Cahours doch geglaubt, darüber einige Versuche anstellen zu müssen. Er hat gezeigt, dass wenn bei der Destillation eine gelinde Wärme angewandt wird, sich im Anfange fast nur reines Wasser bildet, dass aber darauf ein Körper überdestillirt, welcher nach dem Behandeln mit Brom und Reinigen in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung vollkommen mit Bromoform übereinstimmt. Da er dann vermuthete, dass der Körper, welcher die Bildung von diesem Bromoform veranlasst hatte, Aceton (Oenylalkohol) seyn könnte, so untersuchte er die Wirkung des Broms auf reines Aceton und fand, dass sich dadurch wirklich Bromoform bildet. Dadurch hält er sich für berechtigt anzunehmen, dass bei der Destillation der Citronensäure auch Aceton gebildet wird.

Verhalten des Broms gegen itaconsaures und citraconsaures Kali.

Giesst man Brom tropfenweise in einen Kolben, welcher eine concentrirte Lösung von *itaconsaurem* oder *citraconsaurem* Kali enthält, so erhitzt sich die Flüssigkeit, wobei Kohlensäure weggeht. Im Anfange bleibt die Flüssigkeit klar, aber durch dann immer mehr hinzukommendes Brom scheidet sich allmälig ein, in der Quantität der Itaconsäure fast gleich kommender Körper auf dem Boden ab, welcher ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern ist. Von diesen beiden Producten besitzt der eine saure Eigenschaften und er macht ungefähr $\frac{2}{3}$ von dem Abgeschiedenen aus. Um diesen sauren Körper rein zu erhalten, wäscht man das ölartige Product zuerst mit Wasser, und darauf wird es mit einer sehr schwa-

chen Kalilauge behandelt, welche einen geringen, aromatisch riechenden Rückstand ungelöst zurücklässt. Wird die geklärte Kalilösung davon abgegossen und mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich zuweilen Oel und zuweilen ein butterähnlicher Körper ab, welcher bald darauf eine vollkommen feste Form annimmt. Diese beiden, im Ansehen verschiedenen Körper haben sich bei der Untersuchung doch als vollkommen gleich zusammengesetzt herausgestellt, wiewohl sie ausserdem auch in der Löslichkeit so sehr von einander abweichen, dass der feste viel auflöslicher ist als der flüssige.

Bromotriconsäure.

Die *flüssige Säure* wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis salpetersaures Silberoxyd keinen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag mehr hervorbringt. Darauf wird sie über Schwefelsäure getrocknet, worauf sie eine etwas bernsteingelbe Flüssigkeit bildet, welche in der Kälte einen eigenthümlichen schwachen, aber beim Erwärmen sehr reizend werdenden Geruch besitzt. Ihr specifisches Gewicht ist grösser, wie das des Wassers. In Wasser ist sie etwas löslich, aber von Alkohol und Aether wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Bei der Destillation wird sie zersetzt. Zuweilen kann sie mehrere Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verändert, aber zuweilen bilden sich darin kleine Krystalle, worauf sie dann bald eine feste Form annimmt. Mittelstarke Salpetersäure greift sie kaum an, aber im Sieden entwickeln sich rothe Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme auf, und Wasser fällt dann einen Theil wieder aus, während ein anderer Theil aufgelöst bleibt. Eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali erwärmt sich beim Berühren damit, unter Entwickelung eines

eigenthümlichen Geruchs, und wird zu dieser Lösung eine Säure gesetzt, so schlägt sich kein Oel daraus nieder. Nach einem Mittel von mehreren Analysen hat sie sich zusammengesetzt gezeigt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	19,464	8	19,51
Wasserstoff	2,340	6	2,44
Brom	65,145	2	65,04
Sauerstoff	—	4	13,01
			100.

Cahours stellt dafür die Formel $C^8H^5Br^2O^3 + \dot{H}$ auf, und er hat sie durch die Analyse ihres Ammoniaksalzes zu controliren gesucht. Dieses Salz wurde zur Reinigung einige Male umkrystallisirt, worauf es weissgelbe Schuppen bildete, welche etwas fettig anzufühlen waren. Es ist sehr leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Es ist ein saures Salz, zusammengesetzt nach der Formel = $2C^8H^5Br^2O^3 + N\dot{H}^4 + \dot{H}$.

Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von dem Ammoniumoxydsalze, so entsteht ein käsiger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser sehr auflöslich ist. Ueberlässt man ihn eine Zeitlang sich selbst, so verwandelt er sich in eine pechähnliche Masse. Beim raschen Trocknen im luftleeren Raume erhält man ihn als weisses Pulver. Bei der Analyse dieses Silbersalzes zeigte sich darin ein Gehalt von 30,77 Procent Silber, wonach es also ein neutrales Salz ist, indem die Formel $C^8H^5Br^2O^3 + \dot{A}g$ einen Gehalt von 30,6 Procent Silber verlangt.

Ausserdem hat Cahours die Verbindung dieser Säure mit Aethyloxyd dargestellt, indem er trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem

Alkohol leitete bei einer Temperatur von + 70° bis 80°. Als kein Gas mehr aufgenommen wurde, lieferte die saure Flüssigkeit bei der Destillation ein Spiritus-haltiges Liquidum in der Vorlage. Dieses Liquidum wird in Wasser gegossen, wobei sich ein schweres, etwas bernsteingelbes Oel auf dem Boden abscheidet. Um dieses von Salzsäure so wie auch von freier bromhaltiger Säure zu reinigen, welche sich nicht mit Aethyloxyd verbunden hatte, wird es mit etwas Soda enthaltendem Wasser und darauf mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. So gereinigt ist es flüssig, farblos, schwerer als Wasser und darin etwas auflöslich. Von Alkohol wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. In der Kälte hat es einen schwachen Geruch, aber beim Erwärmen riecht es stark und zu Thränen reizend. Es schmeckt scharf, etwas nach Rettig. Bei der Destillation wird es einem Theil nach zersetzt. Nach einer Mittelzahl von Analysen zeigte es sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	26,08	12	26,28
Wasserstoff	3,63	10	3,65
Brom	58,06	2	58,39
Sauerstoff	—	4	11,68
			100.

Es wird also ausgemacht von $C^8H^5Br^2O^3 + C^4H^5O$. Die Säure darin $= C^8H^5Br^2O^3 + \dot{H}$ nennt Cahours Bromotriconsäure.

Da Cahours zufolge der Substitutions-Ansichten diese Säure für ein Derivatum von einer anderen Säure $= C^8H^7O^3 + \dot{H}$, welche Formel die Zusammensetzung der Buttersäure repräsentirt, hielt, so versuchte er, aber vergebens, sie auch durch Einwir-

kung von Brom auf Buttersäure und auf buttersaures Kali hervorzubringen. Er bekam dabei zwar eine bromhaltige Säure, welche sich in Alkohol auflöste, aber durch Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure wurde eine Säure frei gemacht, welche von der Buttersäure sehr verschieden war, wiewohl sie im Geruch etwas damit übereinstimmte. Eben so versuchte er, aber auch vergebens, nach Melsens' Methode den ursprünglichen Körper aus der Chlor- oder Bromverbindung eines gewissen Körpers dadurch zu reproduciren, dass er Kaliumamalgam in einem bestimmten Verhältnisse auf die Lösung desselben in Alkohol einwirken liess. Denn bei der Behandlung von bromotriconsaurem Kali in dieser Art mit dem Amalgam bekam er zwar einen Niederschlag von Bromkalium, aber der Alkohol enthielt dann noch ein Kalksalz, aus welchem Säuren einen festen krystallisirbaren Körper fällten, der sich in Wasser leicht auflöste, besonders in der Wärme, und welcher einen den flüchtigen fetten Säuren ähnlichen Geruch zeigte.

Die *feste und krystallisirende Säure.* Oben wurde angeführt, dass die saure Flüssigkeit zuweilen von selbst in einen krystallisirenden Körper übergeht. Dieser wird auch oft erhalten, wenn man citronensaures Kali mit Brom behandelt, dem ausgefällten rohen Oel Kali zusetzt und, nachdem das abgeschiedene neutrale Oel entfernt worden ist, das neutrale Kalisalz durch schwache Salpetersäure zersetzt. Dabei scheiden sich weisse, krystallinische Flocken ab, welche gesammelt und mit einer möglichst geringen Quantität Wasser gewaschen werden, weil sie darin etwas leicht auflöslich sind. Nach dem Trocknen löst man sie in Aether und lässt die Lösung freiwillig krystallisiren, wo dann lange, weisse, seideglänzende Nadeln daraus

anschiessen. Diese schmelzen in niedriger Temperatur und lassen sich in einer vorsichtig regulirten Temperatur überdestilliren, wobei nur ein wenig Kohle zurückbleibt. Von Wasser werden sie ziemlich leicht aufgelöst, besonders in der Wärme, worauf sie beim Erkalten in feinen seideglänzenden Nadeln wieder anschiessen. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Mit Kali, Natron und Ammoniak bilden sie leicht lösliche und krystallisirbare Salze, aber mit Bleioxyd und Silberoxyd geben sie wenig auflösliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit concentrirtem kaustischem Kali entwickeln sie denselben Geruch, wie die flüssige Säure. Setzt man eine Säure zu einer selbst concentrirten alkalischen Lösung, so entsteht kein Niederschlag. Nach einem Mittel von mehreren mit einander übereinstimmenden Analysen hat sich diese Säure zusammengesetzt gezeigt aus:

Kohlenstoff	19,435
Wasserstoff	2,390
Brom	64,995
Sauerstoff	13,280
	100.

Daraus folgt, dass sie vollkommen dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie die flüssige Säure, welche von $C^8H^5Br^2O^3 + \dot{H}$ ausgemacht wird.

Lässt man Brom auf neutrales itaconsaures Kali einwirken, so finden nicht allein dieselben Phänomene statt, wie die hier angeführten, sondern Cahours hat auch durch Analyse gezeigt, dass die dabei sich bildende flüssige Säure eine mit der vorhergehenden völlig übereinstimmende Zusammensetzung hat.

Bromnitonsäure. Wirkt dagegen Brom auf citraconsaures Kali, welches mit etwas freiem Kali versetzt worden ist, so

erhält man ein ganz anderes Product, wie im Vorhergehenden beschrieben wurde. Auch hierbei wird Kohlensäuregas entwickelt und ein gelbes Oel abgeschieden. Setzt man aber zu dem abgeschiedenen Oel eine schwache Lösung von kaustischem Kali, so löst es sich dem grössten Theil nach darin auf, während ein sehr dünnflüssiges, angenehm und nelkenartig riechendes Liquidum ungelöst zurückbleibt. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure vermischt, so entsteht ein schöner weisser, krystallinischer Niederschlag, den man durch Waschen mit Wasser reinigt, worin er jedoch ziemlich auflöslich ist. Man presst ihn darauf zwischen doppeltem Löschpapier aus, trocknet ihn im luftleeren Raume, löst ihn dann in Aether auf, was sehr leicht stattfindet, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei er in langen Nadeln daraus anschiesst. Er ist nun farblos, nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich, und wird auch von Wasser, besonders in der Wärme sehr bedeutend aufgelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und fast ohne alle Veränderung. Gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und kaustisches Kali verhält er sich eben so, wie die Bromotriconsäure. Diese Säure, welche Cahours *Brommitonsäure* nennt, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	16,56	6	15,52
Wasserstoff	1,97	4	1,72
Brom	68,62	2	68,96
Sauerstoff	—	4	13,80
			100.

Sie unterscheidet sich also von der Bromotriconsäure nur durch 2 C H. Wahrscheinlich enthält sie 1

Atom Wasser, so dass sie $= C^6H^2Br^2O^3 + \dot{H}$ ist, aber Cahours hat diesen Umstand nicht durch die Analyse eines der Salze davon controlirt.

Oben wurde angeführt, wie ausser den angeführten Säuren noch eine neutrale, aromatisch und dem Bromoform ähnlich riechende Verbindung gebildet wird, wenn man Brom auf die alkalischen Salze von Itaconsäure und Citraconsäure einwirken lässt. Diese Verbindung entsteht dabei nur in geringer Menge, so wie sie auch schwierig rein zu erhalten ist, da sie in der Wärme einem Theil nach zersetzt wird. Nach wiederholtem Auswaschen, zuerst mit alkalischem und dann mit reinem Wasser, ist sie eine bernsteingelbe, schwere aber doch ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit, welche sich in der Wärme zersetzt und Bromwasserstoffsäure abgibt, mit Zurücklassung eines kohlehaltigen Rückstandes. Sie ist völlig unlöslich in reinem und etwas alkalischem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ihre nach einer Mittelzahl gefundene und danach theoretisch berechnete Zusammensetzung ist $= C^6H^5Br^3O^2$.

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	11,64	6	12,20
Wasserstoff	1,15	3	1,02
Brom	87,39	3	82,71
Sauerstoff	—	2	4,07
			100.

Wendet man bei der Behandlung mit Brom eine sehr alkalische Lösung von citraconsaurem Kali an, so erhält man ein sehr schweres und in Kali unlösliches Oel, welches weniger Kohlenstoff und mehr Brom enthält, wie das vorhergehende.

Da wasserhaltige Brenzschleimsäure und wasserhaltige Brenzmekonsäure eben so zusammengesetzt

sind, wie wasserfreie Citraconsäure, so hat Cohours auch das Verhalten derselben und ihrer Verbindungen mit Alkali gegen Brom untersucht, und er hat gefunden, dass sie dadurch eine Veränderung erleiden. Es bildet sich dabei ein schweres röthliches Oel, während zugleich der die Augen angreifende Geruch entwickelt wird, welcher bei dem citraconsauren Kali erwähnt worden ist. Weinsaures Kali verhält sich gegen Brom anders, wie citronensaures Kali, indem sich dabei Bromkalium und saures weinsaures Kali bildet. Man kann also wahrscheinlich auf diese Weise eine Vermischung geringer Quantitäten von Citronensäure mit Weinsäure entdecken. Aepfelsaures Kali verhält sich eben so, wie citronensaures Kali, aber die Phänomene dabei sind nicht eben so deutlich. Gerbsaure und Gallussaure Alkalien werden durch Brom heftig angegriffen, wobei ein braunes Harz hervorgebracht wird.

Bereitung der Formylsäure.

W. und R. Rogers [1] bereiten die Formylsäure auf die Weise, dass sie 100 Grammen saures chromsaures Kali in einer Retorte, welche 20 Cubiczoll fasst, in 10 Cubiczoll Wasser auflösen und, wenn die Lösung erwärmt worden ist, 300 Grammen Rohrzucker hineinschütten und dann 1 Cubiczoll Schwefelsäure zusetzen. Nachdem diese auf einander eingewirkt haben, wobei ein wenig Formylsäure überdestillirt, werden noch 5 Cubiczoll Wasser und 1 Cubiczoll Schwefelsäure hinzugesetzt und die ganze Mischung der Destillation unterworfen, bis 7 Cubiczoll übergegangen sind. Hierbei erhält man eine so starke Formylsäure, dass 100 Grammen davon 7 Grammen trocknes kohlensaures Natron sättigen.

---

1) Journ. für pract. Chem. XL, 241.

Gerbsäure.

Mohr [1]) hat einige Versuche beschrieben, welche er in der Absicht anstellte, um die Natur der Lösung von Gerbsäure zu erforschen, wie sie bei der Extraction mit Aether erhalten wird. Legt man reine Gerbsäure in wasserfreien Aether, so löst sie sich darin bis zu einer syrupdicken Flüssigkeit, welche sich nicht mit dem übrigen Aether mischt und welche sich, wenn man sie damit durchschüttelt, davon wieder abscheidet. Schüttet man mehr Gerbsäure hinein, so vermehrt sich die syrupdicke Flüssigkeit, und man kann auf diese Weise zuletzt den ganzen Aether in dieselbe verwandeln. Da hierbei kein Wasser vorhanden war, so ist es klar, dass die syrupdicke Flüssigkeit nur eine Lösung von Gerbsäure in Aether ist. Setzt man mehr Gerbsäure hinzu, so bleibt diese auf dem Boden unaufgelöst. Die Lösung hat jedoch keine constante Zusammensetzung, indem sie bei einem Versuche 46,5 und bei einem anderen Versuche 56,2 Gerbsäure herausstellte. Uebergiesst man diese Aetherlösung mit etwas Aether und Wasser, so bilden sich nach dem Durchschütteln in der Ruhe drei Schichten, wovon die unterste eine Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, die mittlere eine Lösung von Gerbsäure in Aether, und die oberste Aether ist, welcher Farbstoff und wenig Gerbsäure enthält. Setzt man bei der Bereitung der Gerbsäure aus Galläpfeln zu viel Wasser zu, so scheiden sich ebenfalls 3 Schichten ab, wovon die mittlere den Theil ausmacht, welcher eigentlich nur zur Bereitung der Gerbsäure angewandt werden kann. Vermischt man die Lösung in Aether mit etwas Alkohol, so wird sie dünnflüssiger, so dass sie sich filtriren lässt und dann beim Verdunsten eine

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 352.

schöne Gerbsäure zurücklässt. Nach diesen Verhältnissen macht Mohr folgende Veränderung in der Bereitung der Gerbsäure: der Aether wird mit seiner gleichen Volummenge 90procentigen Alkohols vermischt und mit diesem Gemisch das Galläpfelpulver 24 Stunden lang maceriren gelassen. Auf diese Weise bekam Mohr 57 Procent Gerbsäure vom Gewicht der Galläpfel.

Gerbsaures Eisenoxyd.

Wittstein [1]) hat das Verhalten der Gerbsäure zu Eisenoxyd genauer studirt. Pelouze hat zwar früher angegeben, dass das neutrale gerbsaure Eisenoxyd $= \dddot{F}e + 3C^{18}H^{8}O^{12}$ sey, welche Formel, wenn man nach neueren Bestimmungen von Buchner und Liebig die Zusammensetzung der Gerbsäure $= C^{18}H^{5}O^{9}$ annimmt, in $\dddot{F}e + 3C^{18}H^{5}O^{9} + 9\dot{H}$ verwandelt werden muss. Wittstein stellt jedoch die Existenz dieser Verbindung in Frage, weil ihm die Bereitung derselben nicht glücken wollte, und Pelouze das von ihm befolgte Verfahren nicht genauer angegeben hat.

Setzt man Gerbsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht sogleich kein Niederschlag; aber die Lösung setzt, wenn sie sich mit der Luft in Berührung befindet, einen blauschwarzen Niederschlag ab, wie dies auch der Fall ist, wenn man Gerbsäure zu einer Eisenoxydlösung setzt. Als er $1\frac{1}{2}$ Atomgewicht Gerbsäure und 1 Atomgewicht Eisenvitriol in Wasser aufgelöst, vermischt und das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Monate lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen gelassen hatte, erhielt er einen Niederschlag, welcher bei $+ 100^{0}$ getrocknet nach dem Glühen 8,40 Procent Eisenoxyd zurückliess, wonach Wittstein der Ansicht ist, dass er *saures gerbsaures Eisenoxyd*

1) Buchn. Repert. XLV, 289.

sey $= \ddot{Fe} + 4C^{18}H^5O^9 + 12\dot{H}$, welches 8,62 Procent Eisenoxyd voraussetzt. Er untersuchte diese Verbindung auch auf Eisenoxydul, und er fand davon nicht mehr als 0,16 Procent. Nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags schied sich jedoch noch fortwährend mehr davon aus der blauen aber klaren Lösung ab, und die Lösung enthielt niemals Gallussäure.

Setzt man Gerbsäure zu einer Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht sogleich ein schwarzblauer Niederschlag, aber die Flüssigkeit bleibt immer sehr schwarzblau, indem ein Theil des gerbsauren Eisenoxyds aufgelöst bleibt, und sie verliert nicht diese Farbe, selbst wenn man sie mehrere Monate lang ruhig stehen lässt. Um dieses zu vermeiden, so versuchte Wittstein die Anwendung von gerbsaurem Kali, aber auch damit wurde der Niederschlag nicht reichlich und die Lösung blieb schwarzblau.

Wird eine Lösung von 3 Atomen Gerbsäure mit 1 Atom acetylsaurem Eisenoxyd vermischt, so entsteht ein reichlicher schwarzblauer Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau. Der Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis sich das Waschwasser nicht mehr färbte, und dann bei $+ 100^0$ getrocknet. Er bildete dann ein schmutzig indigblaues Pulver, welches etwas nach gerbsaurem Eisenoxyd schmeckte und beim Behandeln mit kaltem Wasser [1]) nur eine Spur abgab, während siedendes Wasser so viel davon auflöste, dass die Flüssigkeit einen Stich ins Blaue zeigte. Essigsäure löst etwas mehr als reines Was-

---

1) Bei einer quantitativen Prüfung wurde 1 Theil von diesem Niederschlage in 1450 Theilen Wasser auflöslich gefunden.

ser auf. Dagegen löst er sich in der Kälte in Gerbsäure mit dunkelblauer Farbe auf und die Lösung verliert durch einen Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure ihre Farbe, indem sie gelb wird und eine harzähnliche Gerbsäure absetzt, welche sich jedoch in vielem Wasser vollständig auflöst. Oxalsäure verhält sich zu dem Niederschlage auf dieselbe Weise. Von Weinsäure und Citronensäure wird der Niederschlag mit grünbrauner Farbe aufgelöst. Gegen Alkohol verhält sich der Niederschlag so, wie gegen Wasser. Ungeachtet dieser Niederschlag bei der Analyse einen Gehalt von 18,75 Procent Eisenoxyd auswies und demnach fast der Formel $\ddot{F}e + 2C^{18}H^{5}O^{9} + 6\dot{H}$ entspricht, indem diese 16 Procent Eisenoxyd voraussetzt, so glaubt Wittstein doch, dass er mechanisch eingemengte Gerbsäure enthalte, weil Aether etwas von dieser Säure daraus auflöst. Nach dem Auswaschen mit Aether zeigte der Niederschlag auch einen Gehalt von 20,15 Procent Eisenoxyd, welches mit der Formel $2\ddot{F}e + 3C^{18}H^{5}O^{9} + 9\dot{H}$ übereinstimmt, indem diese 20,1 Procent Eisenoxyd erfordert.

Wird die blaue Lösung verdunstet, woraus der oben erwähnte Niederschlag mit Gerbsäure gebildet worden ist, so erhält man einen dunkelblauen, harzigen, zusammenziehend schmeckenden Rückstand, welcher sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe auflöst, und welcher, wenn man ihn mit Aether behandelt, Gerbsäure abgibt. Er enthält 13,49 Procent Eisenoxyd. Die Formel $2\ddot{F}e + 5C^{18}H^{5}O^{9} + 15\dot{H}$ entspricht einem Gehalt von 13,12 Procent Eisenoxyd.

Setzt man Gerbsäure tropfenweise zu einer sehr verdünnten Lösung von acetylsaurem Eisenoxyd, so wird die Flüssigkeit zuletzt farblos, unter Bildung ei-

nes braunen Niederschlags, welcher nach dem Trocknen analysirt wurde und dabei einen Gehalt von 10 Atomen Eisenoxyd gegen 3 Atome Gerbsäure zu erkennen gab (welche letztere nach dem Verlust beim Glühen bestimmt wurde). Wittstein hält ihn für eine Verbindung von gerbsaurem Eisenoxyd mit Eisenoxydhydrat. Als er ein zweites Mal denselben Niederschlag darstellte, bekam er ein gerbsaures Eisenoxyd, welches 50 Procent Eisenoxyd enthielt, entsprechend der Zusammensetzung $= 3\ddot{\text{F}}\text{e} + C^{18}H^{5}O^{9} + 3\dot{H}$, welche 53 Procent Eisenoxyd voraussetzt. Ein bei einer dritten Bereitung erhaltener Niederschlag zeigte einen Gehalt von 42,85 Procent Eisenoxyd, was der Formel $2\ddot{\text{F}}\text{e} + C^{18}H^{5}O^{9} + 3\dot{H}$ entspricht.

Beim Eintropfen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd in eine Lösung von Gerbsäure bildete sich ein Niederschlag, welcher 25 Procent Eisenoxyd enthielt, entsprechend der Formel $\ddot{\text{F}}\text{e} + C^{18}H^{5}O^{9} + 3\dot{H}$. Tropft man dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Gerbsäure, so bildet sich ein Niederschlag, welcher einigermassen der Formel $\ddot{\text{F}}\text{e} + 2C^{18}H^{5}O^{9} + 6\dot{H}$ entspricht; derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man Gerbsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd setzt.

Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure.

Wetherill[1]) hat die Gerbsäure durch Schwefelsäure in Gallussäure metamorphosirt. Er vermischte 100 Cubic Centim. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht mit 400 Cubic Centim. Wasser und löste darin 5 Grammen trockner Gerbsäure. Das Gemisch wurde so lange gekocht, bis es beim Erkalten krystallisiren wollte, und dann ruhig stehen gelassen. Von 100 Theilen Gerbsäure wurden 87,4 Theile Gallussäure

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 107.

erhalten, worin die Säure mit begriffen ist, welche in der Schwefelsäure-haltigen Flüssigkeit aufgelöst blieb.

Da Wetherill fand, dass seine Gerbsäure dabei, ausser 1 bis 2 Proc. von einer schwarzen, wahrscheinlich huminartigen Säure, nichts Anderes als Gallussäure hervorbrachte, so glaubt er, dass die beiden bei + 100° getrockneten Säuren gleich zusammengesetzt und nur dadurch von einander verschieden seyen, dass die Gerbsäure eine doppelt so grosse Atomen-Anzahl von den Elementen enthalte, wie die Gallussäure. Diese Ansicht stützt sich jedoch nicht auf Versuche, sondern nur darauf, dass wenn man die für beide Säuren gefundene procentische Zusammensetzung mit einander vergleicht, die Uebereinstimmung seiner Meinung nach genügend erscheine.

Metamorphose der Caffeegerbsäure.

Rochleder[1]) hat die Metamorphose untersucht, welche die Caffeegerbsäure erleidet, wenn man sie in Verbindung mit Ammoniak der Einwirkung der Luft aussetzt. Die Caffeegerbsäure bereitet er auf die Weise, dass er das verdunstete Alkoholextract von Caffeebohnen in Wasser löst, die Lösung mit Bleizucker ausfällt, und den dabei gebildeten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die gelbe (also nicht reine) Lösung der Caffeegerbsäure in Wasser wird nun mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt und dann 36 Stunden lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt, wobei sie anfangs gelb und dann blaugrün wird. Durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol wird eine in der Lösung befindliche schwarze Säure ausgefällt. Aber die Lösung bekommt ihre blaugrüne Farbe wieder, wenn man sie von Neuem mit einer Basis sättigt. Wird die Lösung nach dem Abfiltriren der schwarzen

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 193.

Säure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so erhält man einen blauen, sich etwas ins Grüne ziehenden Niederschlag, welcher im luftleeren Raume über Schwefelsäure und nachher bei + 100° getrocknet sich aus $\dot{P}b C^{14} H^6 O^7$ zusammengesetzt zeigte. Ein anderes Bleisalz hatte die Zusammensetzung $= \dot{P}b C^{14} H^7 O^8$, und das daraus bereitete Barytsalz, welches eine blaugrüne Farbe hatte, war nach der Formel $\dot{B}a^2 C^{14} H^8 O^9$ zusammengesetzt.

Viridinsäure. Ohne sich wider diese Bereitungsweise seiner neuen Säure, welche er *Viridinsäure* nennt, irgend einen Einwurf zu machen, nimmt Rochleder die Formel der Viridinsäure in wasserfreiem Zustande $= C^{14} H^6 O^7$ und dieselbe dadurch gebildet an, dass bei der Metamorphose der Caffeesäure $= C^{16} H^8 O^7$ zwei Atome CH aus der Luft Sauerstoff aufgenommen und gleichzeitig die schwarze Säure gebildet hätten. Setzt man eine Lösung von viridinsaurem Ammoniumoxyd längere Zeit dem Zutritt der Luft aus, so färbt sie sich braun, und bei der Analyse der Bleioxyd-Verbindung, welche aus einer solchen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten wurde, fand Rochleder dieselbe zusammengesetzt nach der Formel $\dot{P}b + 2C^{14} H^5 O^7$, wonach er in seinen Augen die von ihm angenommene Zusammensetzung der Säure bestätigt erblickt, was aber wohl sonst nicht leicht ein Anderer einräumen möchte. Directe Prüfungen dieser Verbindungen auf etwa darin vorhandenen Stickstoff scheinen nicht gemacht worden zu seyn.

Gerbsäuren in Thea Bohea. Rochleder [1]) hat ferner zwei von den in die Klasse der Gerbsäuren gehörenden Säuren examinirt, welche in den Blättern der Theepflanze enthalten sind.

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIII, 202.

Die Gerbsäure wurde dadurch erhalten, dass er eine starke Abkochung von Thee mit einer Lösung von Bleizucker ausfällte. Der gebildete Niederschlag ist ein Gemisch der Verbindungen von Bleioxyd mit Gerbsäure, Boheasäure, einer krystallisirbaren nicht untersuchten Säure und mit einigen huminsäureähnlichen Säuren. Bei der Zersetzung des Niederschlags in Wasser durch Schwefelwasserstoff bleiben die schwarzen Säuren ungelöst zurück, während sich die anderen auflösen. Die Lösung wird im luftleeren Raume verdunstet, wobei sich ein gallertartiger Körper abscheidet, den man abfiltrirt. Nach dem Verdunsten bis zur völligen Trockne wird die Masse in wenig Wasser aufgelöst und diese Lösung mit Aether geschüttelt, wodurch die krystallisirbare Säure und ein wenig Gerbsäure ausgezogen werden. Die Wasserlösung enthält die Gerbsäure, welche dann durch Verdunsten erhalten wird. Nach einer damit ausgeführten Analyse will es scheinen, dass diese Gerbsäure mit der identisch ist, welche in der Eichenrinde enthalten ist, oder mit $C^{18}H^{9}O^{12}$.

Boheasäure.

Die *Boheasäure* wird erhalten, wenn man eine Abkochung des Thees im Sieden mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt und den Niederschlag 24 Stunden lang in der Flüssigkeit verweilen lässt, worauf man ihn abfiltrirt. Wird das Filtrat dann mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher in absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Lösung wird von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und dann mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol ausgefällt, wobei ein Niederschlag erhalten wird, welcher sich nach dem Trocknen bei + 100° aus $\dot{P}b\,C^{7}H^{5}O^{6}$ zusammengesetzt zeigte. Ein auf andere Weise bereitetes Bleisalz war nach der Formel

$\dot{P}b^2C^7H^4O^5$ zusammengesetzt, und ein Salz, welches jedoch nicht noch einmal wieder dargestellt werden konnte, zeigte sich aus $\dot{P}bC^7H^3O^4$ bestehend, und ein Barytsalz wurde von $\dot{B}aC^7H^5O^6$ ausgemacht.

Reine Boheasäure wird dadurch erhalten, dass man das Bleisalz derselben mit Alkohol anrührt und Schwefelwasserstoff hineinleitet. Die abfiltrirte Lösung wird im luftleeren Raume verdunstet, die zurückbleibende Säure in Wasser aufgelöst und diese Lösung wieder im luftleeren Raume verdunstet. Die dabei erhaltene Boheasäure ist blassgelb, ähnlich der Eichengerbsäure, schmilzt bei $+ 100^0$ zu einer harzähnlichen, ausdehnbaren, rothen Masse. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und sie zerfliesst leicht. Bei der Analyse fand Rochleder die getrocknete Säure nach der Formel $C^7H^3O^3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Die Resultate der Analyse waren nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^7	44,2	44,2
H^5	5,8	5,3
O^3	50,0	50,6

Da Rochleder, wie es scheinen will, auf den Grund des einmal erhaltenen Bleisalzes die Formel $C^7H^3O^4$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der wasserfreien Boheasäure annimmt, so macht er aufmerksam sowohl auf die nahe Uebereinstimmung der Boheasäure mit der Gallussäure, von welcher sie sich nur durch 1 Atom Wasser unterscheidet, als auch darauf, dass 2 Atome Boheasäure = 1 Atom Viridinsäure + O.

Bereitung der Valeriansäure.

T. und H. Smith [1]) geben folgende Vorschrift zur Bereitung der Valerianasäure: die Valerianawurzel wird mit ihrer gleichen Volummenge Wasser und, für je-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 16.

des Pfund Wurzeln, mit 1 Unze kohlensaurem Natron einige Stunden gekocht, indem das dabei verdunstende Wasser fortwährend wieder ersetzt wird, die Lösung abgeschieden, der Rückstand ausgepresst, noch zwei Mal nach einander mit siedendem Wasser behandelt, und alle drei Abkochungen vermischt, worauf man sie mit 3,6 Drachmen Schwefelsäure für jedes Pfund Wurzeln versetzt und destillirt, bis $\frac{3}{4}$ übergegangen sind. Dieses Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, durch Verdunsten concentrirt, die concentrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und wieder destillirt, wobei dann die Valerianasäure auf gewöhnliche Weise gewonnen wird. Die Verf. geben an, dass auf diese Weise nicht allein mehr Säure (4 Scrupel aus jedem Pfund Wurzeln) erhalten werde, sondern dass auch die Operation viel rascher ausgeführt werden könne.

Aschoff[1]) empfiehlt die Säure mit Wasser auszuziehen, ohne, wie es Einige thun, eine fremde Säure zuzusetzen, weil in diesem Falle auch Essigsäure und Ameisensäure mit überdestillirt erhalten werden, die, gleichwie die Valerianasäure, neben Aepfelsäure in der Valerianawurzel enthalten sind. Riegel's Angabe, nach welcher valeriansaures Ammoniumoxyd sublimirbar seyn sollte, konnte Aschoff nicht bestätigt finden.

Nach Thibault[2]) bildet sich die Valeriansäure auf Kosten des Valerianaöls. Als er die Beobachtung gemacht hatte, dass über die Valerianawurzel abdestillirtes und dann mit Barytwasser neutralisirtes Wasser nach einigen Tagen wieder sauer wurde, stellte er folgende Versuche an:

---

1) Archiv der Pharm. XLVIII, 275.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 161.

Eine Lösung des Oels in reinem Wasser reagirte nach 1 Monat sauer, wenn während der Zeit die Luft Zutritt gehabt hatte. Dasselbe fand nicht in einem verschlossenen Gefässe statt. Wurde das Oel mit trocknem Kalikalk vermischt, so erhielt es sich unverändert sowohl in einem verschlossenen als auch in einem offenen Gefässe. Wurden 2 Theile Valerianaöl mit 1 Theil Kalihydrat und 1 Th. Wasser vermischt, so nahm das Gemisch sogleich Honig-Consistenz und eine rothe Farbe an. Wasser schied das Oel unverändert wieder ab, was auch stattfand, wenn das Gemisch 1 Monat lang in einem verschlossenen Gefässe gestanden hatte. Wurde aber das Gemische 1 Jahr lang in Berührung mit der Luft stehen gelassen, so war das Oel vollständig in valeriansaures Kali verwandelt worden, welches sich in kleinen Krystallen in der Flüssigkeit abgesetzt hatte. In Folge dieser Beobachtungen erklärt Thibault, mit der Annahme, dass die Zusammensetzung des Oels durch die Formel $C^{10}H^{10}O^{2}$ repräsentirt werde, die Bildung der Valerianasäure auf die Weise, dass 1 Atom von dem Oel 2 Atome Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und damit geradezu in $C^{10}H^{9}O^{3} + \dot{H}$ übergeht.

Inzwischen ist diese Bildung der Valeriansäure auf Kosten des Valerianaöls von Leudet [1]) geläugnet worden. Brun-Buisson hatte angegeben, dass man 15 Grammen valeriansaures Zinkoxyd aus jedem Kilogramm Valerianawurzel erhalte, wenn man 4 Kilogrammen Valerianawurzel mit einer Lösung von 240 Grammen saurem chromsaurem Kali und 400 Grammen Schwefelsäure und 25 Liter Wasser destillire, das Uebergehende 4 Mal nach einander auf den Rückstand

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 444.

zurückgiesse und davon wieder abdestillire, und dann das zuletzt erhaltene Destillat mit kohlensaurem Natron sättige. Diese Angabe wurde dann von Lefort bestätigt. Aber Leudet hat sie nun wiederholt und er hat gefunden, dass man allerdings 14,8 Grammen von einem krystallisirten Salz bekomme, welches jedoch nur von schwefelsaurem Zinkoxyd ausgemacht werde, und ausserdem 18 Grammen von einer unkrystallisirbaren Masse, bestehend aus etwas schwefelsaurem Zinkoxyd, wenig valeriansaurem Zinkoxyd und grösstentheils von dem Zinksalz einer eigenthümlichen durch Oxydation entstandenen organischen Säure, welche nicht Valeriansäure ist. Ausserdem hat Leudet folgende Versuche angestellt, um zu erfahren, ob unter gewissen Umständen die Ausbeute der Valeriansäure grösser werde. 8 Kilogrammen Valerianawurzeln wurden mit Wasser und etwas Schwefelsäure durchfeuchtet. Dann wurden 20 Liter Wasser davon abdestillirt und das mit übergegangene Oel davon abgeschieden und in 2 Theile getheilt. Die eine Hälfte des ersten Theils wurde mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Salpetersäure zersetzt, der Destillation unterworfen und das Destillat mit Zinkoxyd gesättigt, wobei 4,5 Grammen valeriansaures Zinkoxyd für jedes Kilogramm Valerianawurzel erhalten wurden. Die zweite Hälfte wurde 4 Wochen dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen gelassen und dann auf dieselbe Weise behandelt, wobei nur 4,2 Grammen Zinksalz erhalten wurden. Der zweite Theil des Valerianaöls wurde ebenfalls 4 Wochen lang in Berührung mit der Luft stehen gelassen, nachdem er mit 20 Liter Wasser vermischt worden war, und dann mit Zinkoxyd behandelt; aber dabei wurde nur eine Spur von valeriansaurem Zinkoxyd erhalten.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Larocque und Huraut[1]) geben an, dass das valeriansaure Zinkoxyd, wie es im Handel vorkommt, häufig bis zu dem Grade mit buttersaurem Zinkoxyd verfälscht sei, dass dieses letztere Salz den grösseren Theil davon ausmache. Da diese beiden Salze in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr ähnlich sind, indem beide weisse, leichte, perlmutterglänzende Schuppen bilden und schwierig auch durch den Geruch unterschieden werden können, so geben sie an, dass eine solche Verfälschung am besten durch das Verhalten des Salzes gegen eine concentrirte Lösung von acetylsaurem Kupferoxyd entdeckt werden könne. Die Buttersäure bewirkt darin sogleich einen blauweissen Niederschlag, die Valeriansäure dagegen nicht. Schüttelt man aber die letztere Säure damit durch, so scheiden sich grüne ölähnliche Tropfen ab, die sich einem Theil nach an dem Boden befestigen, aber einem anderen Theil nach auf der Oberfläche schwimmen und dabei wie Fett an den Wänden des Glases haften. Nach einiger Zeit verwandeln sich jedoch diese Tropfen in ein krystallinisches blaugrünes Pulver.

Valeriansaures Eisenoxyd.

Rieckher[2]) hat eine Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid mit valeriansaurem Natron im Ueberschuss zersetzt. Der sich bildende Niederschlag ist klumpig und hell braunroth, wird aber beim Umrühren dunkler roth. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ist er spröde, erweicht bei $+ 40^{0}$, nimmt aber in der Luft seine Sprödigkeit wieder an. Bei $+ 100^{0}$ verliert das lufttrockne Salz 16,46 Proc. Wasser, welches jedoch Rieckher als mechanisch

---

1) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV, 57.
2) Daselbst, XV, 151.

eingemengt betrachtet, so dass das Salz wasserfrei und nach der Formel $2\ddot{F}e\overline{Vl}^3 + \ddot{F}e\overline{Vl}$ zusammengesetzt ist. Dasselbe Verhältniss zwischen Säure und Oxyd hat Wittstein[1]) schon früher angegeben.

Zersetzung des valeriansauren Kali's durch den elektrischen Strom.

Kolbe[2]) hat eine gesättigte Lösung von neutralem valeriansaurem Kali in der Kälte der Einwirkung eines elektrischen Stroms von einer 6paarigen Kohlen–Zinkbatterie, an welcher Platinbleche als Elektroden angewandt wurden, ausgesetzt. Es entwickelten sich Wasserstoffgas, Kohlensäuregas und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, während eine ölartige Flüssigkeit an der Oberfläche abgeschieden wurde, die einen angenehmen Aethergeruch hatte. Die Lösung enthielt dann hauptsächlich kohlensaures Kali.

Das Oel besteht aus zwei Körpern, einem Sauerstoff–haltigen und einem Sauerstoff–freien. Durch Behandeln desselben mit einer Lösung von Kali in Alkohol wird der erstere zersetzt und das Sauerstoff–freie Oel rein erhalten. Dieses Oel ist leicht, farblos, aromatisch, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether, kocht bei + 108°, ohne dass es sich verändert, und es ist nach der Formel C^8H^9 zusammengesetzt. Sauerstoff und Jod wirken nicht darauf ein, aber Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure bilden damit neue Producte, in welchen diese Agentien enthalten sind.

Das Sauerstoff–haltige Oel konnte nicht rein erhalten werden, aber Kolbe vermuthet, dass es eine Verbindung von Valeriansäure mit dem Oxyd des eben angeführten Kohlenwasserstoff sei. Die Lösung von Kali in Alkohol, mit welcher es zersetzt worden

1) Berzelius' Jahresbericht, XXVI, 465.
2) Philosophic. Magaz. XXXI, 348.

war, enthielt viel valeriansaures Kali, aber Kolbe vermochte wegen der vorhandenen geringen Quantität nicht den Alkohol = $C^8H^5O^2$ abzuscheiden, der sich seiner Ansicht nach gebildet haben musste.

Der Kohlenwasserstoff, welcher sich während der Operation gasförmig entwickelte, ist dem ölbildenden Gase analog, aber er hat ein doppelt so grosses specif. Gewicht. Er riecht eigenthümlich aromatisch, vereinigt sich im Dunkeln mit Chlor und bildet damit eine schwere, ölartige Flüssigkeit, sehr ähnlich dem Elaylchlorür. Er ist nach der Formel C^8H^8 zusammengesetzt.

Die Bildung der vorstehenden Producte erklärt Kolbe mit der Annahme, dass die Valeriansäure eine mit C^8H^9 gepaarte Oxalsäure sey. Die Oxalsäure wird durch hinzugekommenen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt, während sich ein anderer Theil mit dem Kohlenwasserstoff vereinigt und damit ein Oxyd bildet, welches mit einer anderen Portion Valeriansäure eine Aetherart = $C^8H^9O + C^{10}H^9O^3$ bildet. Ein anderer Theil des Radicals wird wahrscheinlich im Bildungsmomente in Wasserstoff und in C^8H^8 zersetzt, was durch den Umstand bestätigt wird, dass sich der ölartige Körper nicht bildet, wenn die Lösung des Salzes bei der Zersetzung warm ist.

Im Vorbeigehen bemerkt Kolbe, dass Buttersäure und Acetylsäure durch den elektrischen Strom auf dieselbe Weise zersetzt werden. Die Essigsäure gibt dabei nur gasförmige Producte, welche Methyloxyd zu enthalten scheinen. Die Buttersäure gibt ausserdem ein flüchtiges Oel = C^6H^7.

Wassergehalt der tartrylsauren Salze.

In Bezug auf die verschiedenen Angaben, welche wir über den Wassergehalt in einigen tartrylsauren

Doppelsalzen haben, hat Berlin [1]) das Verhalten dabei genauer studirt.

Neutrales tartrylsaures Kali ist $= 2\dot{K}\ddot{\overline{T}}r + \dot{H}$, wie Dumas und Piria schon früher gefunden haben, gleichgültig ob das Salz durch freiwillige Verdunstung seiner Lösung krystallisirt oder durch Verdunsten in der Wärme bis zu einer Salzmasse erhalten worden ist. Das Salz verliert bei $+ 100^{0}$ nichts am Gewicht, aber bei $+ 180^{0}$ gehen 3,8 Procent Wasser daraus weg, und dieses Wasser rührt nicht von einer Metamorphose der Weinsäure her.

Tartrylsaures Natron-Kali enthält nicht 8 Atome Wasser, wie Dumas und Piria angegeben haben, sondern 7 Atome, wie Schaffgotsch, Mitscherlich und Fresenius gefunden haben.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Kali. Berlin untersuchte dieses Salz, wie es unter den folgenden verschiedenen Umständen erhalten worden war: 1) Durch Krystallisiren einer im Sieden gesättigten Lösung beim Erkalten bis zu $+ 10^{0}$ 2) Durch Abscheiden in Gestalt eines Krystallpulvers beim Abkühlen einer heissen gesättigten Lösung in mit Wasser vermischtem Schnee unter Umrühren. 3) Durch Absetzen beim Verdunsten einer Lösung in einer Temperatur von $+ 50^{0}$. 4) Durch ähnliches Absetzen beim Verdunsten bei $+ 40^{0}$. Das unter allen diesen verschiedenen Umständen erhaltene Salz enthält 1 Atom Wasser, welches bei $+ 100^{0}$ langsam aber vollständig daraus weggeht. Etwas darüber und völlig bei $+ 140^{0}$ geht ein zweites Atom Wasser weg und bei $+ 200^{0}$ bis $+ 220^{0}$ ein drittes, worauf aber das Salz keine Tartrylsäure mehr enthält, sondern von

---

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 227.

$\dot{K}C^4HO^4 + \dddot{Sb}C^4HO^4$ ausgemacht wird, was durch eine Analyse bestätigt wurde. Es wäre interessant gewesen, wenn Berlin das bei der letzten Temperatur erhitzte Salz mit Wasser behandelt hätte, um zu erfahren, ob das Salz die verlorenen Wasseratome dabei wieder aufnimmt, oder ob dann das Salz der neuen Säure $= C^4HO^4$ beim Verdunsten anschiesst. Ausserdem ist es nicht entschieden, dass der Wasserverlust beide Glieder in den Salzen getroffen hat, sondern es ist auch möglich, dass das Kali-Glied sich als weinsaures Salz erhalten hat, während das andere Glied in ein mellithsaures oder in ein Salz von einer damit isomerischen Säure übergegangen ist. Dasselbe kann auch bei einigen der folgenden Salze bemerkt werden.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd krystallisirt mit zwei verschiedenen Wassergehalten. Das Salz mit 1 Atom Wasser, welches in der Form des Brechweinsteins anschiesst, bildet grosse Krystalle wenn man eine concentrirte Lösung bei $+ 50^0$ bis $+ 60^0$ anschiessen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur, aber noch rascher bei $+ 70^0$ bis $+ 80^0$ geht dieses 1 Atom Wasser daraus weg. Bei $+ 100^0$ gehen noch 2 Atome Wasser daraus fort, worauf das Salz die Elemente der empirischen Formel $\dot{N}H^4 + \dddot{Sb} + 2C^4HO^4$ entsprechend enthält. Das Salz kann bis zu $+ 200^0$ erhitzt werden, ohne dass es Ammoniak abgibt, was den Angaben von Dumas und Piria so wie von Buchner widerspricht.

Das mit einem anderen Wassergehalt existirende Salz wird in Gestalt eines Krystallmehls erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung in einer Kältemischung abkühlt. Es wird auch zuweilen bei der

freiwilligen Verdunstung gebildet, entweder allein oder gemengt mit dem vorhergehenden. Es bildet dann grosse, vierseitige, platte Prismen, welche leicht verwittern. Dieses Salz enthält 4 Atome Wasser, aber bei + 100° gehen 5 Atome Wasser daraus weg, so dass das Salz nach dem Trocknen bei dieser Temperatur nach der Formel $\dot{N}H^4C^4H^2O^5 + \dddot{S}bC^4HO^4$ zusammengesetzt ist.

Tartrylsaure Antimonoxyd-Baryterde enthält 5 Atome Wasser auf 2 Atome Salz. Bei + 100° verliert das Salz 2 Atome Wasser und bei + 250° noch einmal 2 Atome, worauf die Zusammensetzung desselben mit der Formel $\dot{B}aC^4HO^4 + \dddot{S}bC^4HO^4$ repräsentirt werden kann.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Silberoxyd ist wasserfrei. Berlin gibt an, dass er beim Erhitzen des Salzes über + 100 den Wasserverlust nicht, wie Wallquist, Dumas und Piria angeben, hätte auf 4,28 Proc. bringen können, ohne dass es angefangen habe, gefärbt und zerstört zu werden.

Tartrylsaures Wismuthoxyd-Kali.

Schwarzenberg[1]) hat eine Lösung von Weinstein mit Wismuthoxyd gekocht, welches letztere auf nassem Wege durch Digestion von basischem salpetersaurem Wismuthoxyd mit Kali dargestellt worden war. Das Filtrat war klar, dickflüssig, trübte sich nicht durch Wasser, aber es wurde, gleichwie eine Lösung von Brechweinstein, durch Mineralsäuren gefällt. Beim Concentriren des Filtrats im Wasserbade setzt sich ein schweres krystallinisches Pulver von rein weisser Farbe ab. Dieses Pulver wird durch Wasser zersetzt und es geht dann trübe durch ein Filtrum, wenn man versucht, das Abgeschiedene ab-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 244.

zufiltriren. Das Gemisch klärt sich langsam, die Flüssigkeit reagirt dann sauer und enthält nun kein Wismuthoxyd mehr aufgelöst. Das bei + 100° getrocknete Salz wurde bei der Analyse aus $\dot{K}C^4\dot{H}O^4 + \dddot{Bi}C^4\dot{H}O^4$ zusammengesetzt gefunden.

Brenzweinsäure und ihre Salze.

Arppe [1]) hat die Brenzweinsäure untersucht. Er bereitet sie auf die Weise, dass er Weinsäure und gepulverten Bimstein zu gleichen Gewichtstheilen vermischt und das Gemisch dann allmälig in einer Retorte erhitzt, bis sich keine Destillationsproducte mehr bilden. Durch den Bimstein wird das Uebersteigen der Masse in der Retorte verhindert, so wie er auch den Vortheil hat, dass die theerartigen Producte in geringerer Menge gebildet werden, dass die Destillation gleichmässiger vor sich geht, und dass man in Folge dieser Umstände eine grössere Quantität Brenzweinsäure bekommt. Nach beendigter Destillation wird das Uebergegangene mit etwas Wasser verdünnt, der Theer abgeschieden, das Liquidum filtrirt und bis zur Krystallisation verdunstet. Anstatt die erhaltene unreine Säure mit Salpetersäure zu reinigen, kann man sie auch in dünnen Schichten auf Löschpapier ausbreiten, und eine Glasglocke darüber stellen, welche inwendig mit Alkohol befeuchtet worden ist, welcher, wiewohl er auch die Säure auflöst, doch vorzugsweise die fremden und färbenden Stoffe auszieht. Bei der Bereitung aus Weinsäure mit Bimstein erhält man nach einer Mittelzahl 7 Procent Brenzweinsäure vom Gewicht der Weinsäure.

Auf diese Weise gereinigt wird die Brenzweinsäure bei der Krystallisation zuweilen in 2 Linien

---

1) De Acido pyrotartarico. Specimen academicum. Helsingforssiae, 1847.

langen, durchsichtigen, klinorhombischen Prismen erhalten, deren Enden mit mehreren Zuspitzungsflächen versehen sind. Wenn sie rein ist, so hat sie keine Neigung zu effloresciren beim Verdunsten ihrer Lösung; enthält aber die Lösung Salpetersäure, so findet das Effloresciren leicht statt. Sie schmilzt bei + 100°, kocht bei + 190°, worauf sich aber der Kochpunkt allmälig auf + 220° erhöht, und beim Erkalten erstarrt fast der ganze geschmolzene Theil zu einer krystallinischen, weissen, glanzlosen Masse. Bei + 20° löst sie sich in ihrer $1\frac{1}{8}$fachen Gewichtsmenge Wassers. Beim Kochen und Verdunsten ihrer Lösung wird sie weder zersetzt noch gefärbt. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure wird sie unzersetzt aufgelöst, aber im Sieden wird sie durch Schwefelsäure braun gefärbt.

Arppe hat die Brenzweinsäure, wie sie auf verschiedene Weise erhalten wird, nämlich a) aus Weinsäure, b) aus saurem weinsaurem Kali und c) aus Weinsäure mit Bimstein, analysirt, und er hat gefunden, dass sie immer dieselbe Zusammensetzung hat:

	Gefunden			Berechnet
	a	b	c	
C^5	45,50	45,57	45,57	45,45
H^4	6,09	5,93	6,02	6.06
O^4	48,41	48,50	48,41	48,49.

Sie ist also $= C^5H^3O^3 + \dot{H}$, wie schon Pelouze gefunden hat. Die Zusammensetzung ihres Silbersalzes ist nämlich $= AgC^5H^3O^3$, wie dieses aus den folgenden Bestimmungen zu ersehen ist:

	Gefunden		Berechnet
C^4	17,36		17,34
H^3	1,88		1,73
O^4	18,58		18,50
Ag	62,18	62,40	62,43.

Die Bildung der Brenzweinsäure aus Weinsäure bei der Destillation besteht also einfach darin, dass von

2 Atomen Weinsäure $= C^8H^4O^{10}$ treten aus
3 Atome Kohlensäure $= C^3 \quad O^6$, so dass
übrig bleibt $= C^5H^4O^4$, oder
1 Atom krystallisirter Brenzweinsäure.

Wird die krystallisirte Brenzweinsäure gekocht, so stösst sie saure Dämpfe aus und verwandelt sich dabei in einen Körper, welcher ganz andere Eigenschaften, wie die Brenzweinsäure, besitzt. Lässt man sie dann erkalten, so schiesst daraus zwar ein wenig von der Säure wieder an, aber die dicke ölartige Lösung hat nicht mehr saure Eigenschaften. Unterwirft man die Brenzweinsäure der Destillation, so verhält sich das Uebergehende eben so. Durch Kochen mit Wasser, oder durch längere Berührung mit Wasser kehrt jedoch das ölartige Liquidum wieder in Brenzweinsäure zurück. Wird die Brenzweinsäure mit verglaster Phosphorsäure vermischt und dann destillirt, so erhält man eine grössere Menge von diesem ölartigen Liquidum in einem reineren Zustande, d. h. frei von zugleich gebildeten brenzlichen Producten. In seinem reinsten Zustande ist dieses Liquidum farblos. Es schmeckt etwas herbe, riecht bei $+ 40^0$ sauer, verändert sich noch nicht bei $- 10^0$, kocht bei $+ 230^0$ und verflüchtigt sich fast ohne Rückstand. Es verändert die Farbe des Lackmuspapiers nicht, wird von Alkohol leicht aufgelöst, aber von Wasser nur unbedeutend, weshalb es auch in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, wenn man die Lösung desselben in Alkohol mit Wasser vermischt. Allmälig wird es jedoch von Wasser aufgenommen, indem es vorher in Brenzweinsäure übergeht. Da-

nach sah es aus, dass dieser ölartige Körper von wasserfreier Brenzweinsäure = $C^5 H^3 O^3$ ausgemacht werde, und diese Vermuthung fand sich bei der Analyse desselben völlig bestätigt:

	Gefunden		Berechnet
	a	b	
C^5	51,79	52,65	52,63
H^3	5,31	5,20	5,26
O^3	42,90	42,15	42,11.

Das unter a angeführte analytische Resultat wurde bei der Analyse der Portion erhalten, welche am Ende bei der Bereitung dieses Körpers überging, und das unter b angeführte Resultat von einer im Anfange der Destillation übergegangenen Portion.

Neutrales brenzweinsaures Kali krystallisirt in kleinen prismatischen Blättern, welche in feuchter Luft zerfliessen, aber in einer trocknen Luft auf eine solche Weise verändert werden, dass sie Wasser abgeben und dabei in eine warzenähnliche Masse von einem viel grösseren Volum übergehen, die sich jedoch unter einem Mikroscope als ein Haufwerk von kleinen Krystallen ausweist. Wie viel Wasser die erwähnten Krystalle enthalten, konnte nicht erforscht werden. Von Alkohol wird dieses Salz leicht aufgelöst, aber eine gesättigte Lösung davon in Alkohol schlägt sich in Gestalt eines Oels nieder, wenn man sie in concentrirten Alkohol tropft. Das in der Luft veränderte Salz enthält noch 1 Atom Wasser, welches bei + 200° daraus weggeht, worauf es in Alkohol unlöslich ist. In einer Temperatur von + 200° schmilzt das wasserfreie Salz. Das Salz ist = $\dot{K}p\bar{T} + \dot{H}$.

Saures brenzweinsaures Kali, $\dot{K}p\bar{T} + \dot{H}p\bar{T}$ krystallisirt in grossen geschobenen, durchsichtigen,

rhombischen Prismen. Es bleibt in der Luft vollkommen glänzend, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, und verliert durch Trocknen bei + 200° nichts an Gewicht.

Neutrales brenzweinsaures Natron, $Na\,p\overline{T} + 6\dot{H}$, schiesst in grossen Blättern an, fatiscirt leicht in der Luft, und verliert bei + 200° alle 6 Atome Wasser. Das *saure Salz,* $\dot{Na}\,p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T}$, krystallisirt in kleinen, vierseitigen, rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol. Es verliert bei + 200° nichts an Gewicht.

Neutrales brenzweinsaures Ammoniumoxyd scheint durch Verdunsten seiner Lösung in Wasser nicht erhalten werden zu können, weil dabei auch Ammoniak weggeht und dann ein *saures Salz,* $\dot{N}H^4 p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T}$, in klinorhombischen Octaedern anschiesst, deren Winkel an der Basis 112° und 68° sind. Zuweilen finden sich daran gewisse Abstumpfungsflächen, so dass sie als geschobene vierseitige Prismen erscheinen. Im Uebrigen sind die Krystalle durchsichtig und sehr gross. In Alkohol ist das Salz schwer auflöslich. Bei + 100° verliert es nichts an Gewicht, aber bei + 140° fängt es an zersetzt zu werden.

Brenzweinsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,p\overline{T} + 2\dot{H}$, krystallisirt in kleinen, geschobenen, rhombischen Prismen, ist löslich in Wasser aber unlöslich in Alkohol. Bei + 100° verliert es die Hälfte des Wassers und bei + 160° die zweite Hälfte. Ein *zweifach-saures Salz,* $\dot{Ba}\,p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T} + 2\dot{H}$, wird in unregelmässigen krystallinischen Formen erhalten, ist leicht löslich in Wasser, und wird durch Alkohol auf eine solche Weise zersetzt, dass sich das neutrale Salz abscheidet und die Säure in dem Alkohol aufgelöst bleibt.

Bei + 90° verliert es die Hälfte seines Krystallwassers und bei + 150° dasselbe ganz; aber in dieser letzteren Temperatur fängt auch etwas Brenzweinsäure an wegzugehen. Ein *weniger saures Barytsalz*, $3\dot{B}a\,p\overline{T} + 2\dot{H}\,p\overline{T} + 3\dot{H}$, wird häufig erhalten, wenn man versucht, das zweifach-saure Salz umzukrystallisiren, wobei es sich dann absetzt theils in kleinen 4 und 6 seitigen Prismen und theils in krystallinischen Büscheln, welche nach einigen Tagen in das prismatische Salz übergehen. Gegen Alkohol verhält es sich eben so wie das saure Salz.

Brenzweinsaure Strontianerde, $\dot{S}r\,p\overline{T} + \dot{H}$, schiesst beim Verdunsten der Lösung desselben prismatisch an. Durch Alkohol wird es aus seiner Lösung in Wasser niedergeschlagen. Das *zweifach-saure Salz* krystallisirt in kleinen sechsseitigen Blättern. Durch Alkohol wird es zersetzt in neutrales Salz und in freie Säure. Bei + 130° verliert es sein Wasser und bei + 135° fängt es an Säure abzugeben.

Brenzweinsaure Kalkerde, $\dot{C}a\,p\overline{T} + \dot{H}$, löst sich leicht auf, wenn man die Säure mit kohlensaurem Kalk behandelt, und sie setzt sich dann beim Verdunsten in kleinen vierseitigen Prismen ab. Von Säuren, selbst von Essigsäure, wird sie leicht aufgelöst, aber sie erfordert, nachdem sie sich einmal abgesetzt hat, ihre 100fache Gewichtsmenge Wassers, um völlig aufgelöst zu werden. In Alkohol ist sie unlöslich. Bei + 160° verliert sie das Wasser. Arppe gibt ausserdem die Existenz eines sauren Kalksalzes = $\dot{C}a\,p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T} + 2\dot{H}$ an, welches durch Verdunsten einer Lösung des neutralen Salzes in freier Brenzweinsäure erhalten werden soll, aber ungeachtet es anders zu krystallisiren scheint, wie sowohl das neu-

trale Salz als auch die Säure, so muss es doch noch als problematisch angesehen werden.

Brenzweinsaure Talkerde, wird nur in Gestalt einer gummiähnlichen Masse erhalten, wenn man eine Lösung von kohlensaurer Talkerde in Brenzweinsäure über Schwefelsäure verdunstet. Dieses Salz ist = $\dot{Mg}\,p\overline{T} + 4\dot{H}$. Bei + 90° verliert es die Hälfte seines Wassers und bei + 170° den Rest, wobei auch zugleich die Säure anfängt mit wegzugehen. Verdunstet man eine Lösung von brenzweinsaurer Talkerde bis zur Syrupconsistenz und setzt man dann ein wenig Wasser hinzu, so schiessen kleine, platte, sechsseitige Prismen daraus an, welche von $\dot{Mg}\,p\overline{T} + 6\dot{H}$ ausgemacht werden. Diese verlieren ihr Wasser völlig bei + 130°. Beide Salze sind in Alkohol unauflöslich.

Brenzweinsaure Thonerde, $2(\dddot{Al}\,p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T}) + 3\dot{H}$, schlägt sich durch doppelte Zersetzung nieder als schweres Pulver, welches leicht auszuwaschen ist. Bei + 200° geht das nicht chemisch gebundene Wasser weg.

Brenzweinsaure Beryllerde wird als eine krystallinische Masse erhalten, wenn man die Lösung des Beryllerdehydrats in der Säure verdunstet. In diesem Zustande ist sie nach der Formel $\dddot{G}\,p\overline{T}^3 + 9\dot{H}\,p\overline{T}$ zusammengesetzt. Das Salz schmilzt bei + 100°, fängt dabei an Säure abzugeben, und bei + 180° ist es nach der Formel $\dddot{G}\,p\overline{T}^3$ zusammengesetzt.

Brenzweinsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\,p\overline{T} + 3\dot{H}$, ist nicht krystallinisch. Bei + 200° verliert das Salz 2 Atome Wasser.

Brenzweinsaures Eisenoxyd. Ein *saures Salz* =

$\dddot{\overline{Fe}}\,p\overline{T}^3 + 15\dot{H}\,p\overline{T} + 3\dot{H}$ wird als eine krystallinische Masse erhalten, wenn man die Säure in der Kälte mit frisch bereitetem Eisenoxydhydrat behandelt. Es ist leicht auflöslich in Wasser und wird die Lösung dieses sauren Salzes mit Alkohol vermischt, so zersetzt es sich, indem ein neutrales Salz $= \dddot{\overline{Fe}}\,p\overline{T}^3$ niedergeschlagen wird, während freie Brenzweinsäure und etwas Eisenoxydsalz aufgelöst bleibt. Das neutrale Salz löst sich nicht in Wasser. Löst man Eisenoxydhydrat in der Wärme in Brenzweinsäure auf, bis diese nichts mehr aufnehmen will, so bekommt man eine Lösung von einem basischen Salze, dessen Zusammensetzung nach dem Verdunsten $= \dddot{\overline{Fe}}\,p\overline{T} + 5\dot{H}$ ist. Dieses Salz wird auch niedergeschlagen, wenn man brenzweinsaures Natron zu einer möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid setzt, welches letztere aber zur Sättigung nicht mit Ammoniak versetzt worden sein darf. Das Salz verliert bei + 200° drei Atome Wasser. Wird ein Eisenchlorid mit Ammoniak versetzt und dann brenzweinsaures Natron hinzugefügt, so schlägt sich ein anderes basisches Salz nieder $= \dddot{\overline{Fe}}^2\,p\overline{T}^3 + 3\dot{H}$, welches im äusseren Ansehen dem auf dieselbe Weise ausgefällten basischen bernsteinsaurem Eisenoxyd sehr ähnlich ist. Setzt man dagegen Ammoniak so lange zu einer Lösung von Eisenchlorid, bis gerade zur Abscheidung von Eisenoxyd möglich ist, so schlägt brenzweinsaures Natron daraus das Salz $\dddot{\overline{Fe}}^3\,p\overline{T} + 3\dot{H}$ nieder. Digerirt man endlich diese basischen Salze mit Ammoniak, so gehen sie in das basische Salz $= \dddot{\overline{Fe}}^9\,p\overline{T} + 10\dot{H}$ über, dessen entsprechende Verbindung von Bernsteinsäure schon früher bekannt geworden ist.

Brenzweinsaures Eisenoxydul hat nicht dargestellt

werden können, indem es sich leicht in der Luft oxydirt.

Brenzweinsaures Nickeloxydul. Das *saure Salz* $= \dot{Ni}\,p\bar{T} + 3\dot{H}\,p\bar{T} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Säure mit Nickeloxydulhydrat behandelt. Die Lösung gibt beim Verdunsten zuerst eine grüne, gummiartige und darauf eine krystallinische Masse. Die Lösung davon wird nicht durch Alkohol zersetzt. Wird aber das Salz eingetrocknet und dann mit Alkohol behandelt, so löst dieser die Säure auf, mit Hinterlassung des *neutralen Salzes* $= \dot{Ni}\,p\bar{T} + 2\dot{H}$ im krystallinischen Zustande. Bei $+ 200^{0}$ verliert das neutrale Salz nur die Hälfte von seinem Wasser.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul. Ein *saures Salz* wird auf dieselbe Weise, wie das Nickelsalz, erhalten, aber es konnte nicht so rein erhalten werden, dass es analysirt zu werden verdiente. Behandelt man das saure Salz mit Alkohol, so bleibt ein *basisches Salz* ungelöst zurück, welches eine schöne rosenrothe Farbe hat, und nach der Formel $\dot{Co}\,p\bar{T} + 4\dot{Co} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Durch Versetzen des sauren Salzes mit kaustischem Ammoniak wird eine Ammoniak-Verbindung erhalten, die ein krystallinisches rosenrothes Pulver ist, welches durch Wasser zersetzt wird.

Brenzweinsaures Zinkoxyd. Löst man Zink in der Wärme in der Säure auf, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne einen Rückstand, welcher beim Behandeln mit Alkohol $\dot{Zn}\,p\bar{T} + \dot{H}$ ungelöst zurücklässt. Wird kohlensaures Zinkoxyd bis zur Sättigung in Brenzweinsäure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so scheidet sich eine gummiähnliche Salzmasse ab, deren Zusammensetzung =

$\dot{Zn}p\bar{T} + 3\dot{H}$ ist, und welche bei + 200° zwei Atome Wasser verliert. Wird das trockne neutrale Salz mit Wasser behandelt, so bleibt ein weisses basisches Zinkoxydsalz = $\dot{Zn}p\bar{T} + \dot{Zn} + \dot{H}$ ungelöst zurück.

Brenzweinsaures Kadmiumoxyd wird erhalten, wenn man kohlensaures Kadmiumoxyd in der Säure auflöst und die Lösung verdunstet. Das dabei erhaltene Salz ist = $\dot{Cd}p\bar{T} + 3\dot{H}$. Es verliert bei + 200° zwei Atome Wasser. Vermischt man die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Alkohol, so schlägt sich daraus das neutrale Salz mit 2 Atome Wasser nieder. Ein *saures Salz*, welches in Nadeln krystallisirt, wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit freier Säure versetzt und dann verdunstet.

Brenzweinsaures Bleioxyd wird durch Fällung des Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten. Es ist dann = $\dot{Pb}p\bar{T} + 2\dot{H}$. In warmem Wasser ist es etwas auflöslich, aber wenig in kaltem, weshalb es aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten auskrystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen. Wird Bleioxyd mit der Säure gekocht und die Lösung erkalten gelassen, so schiesst daraus ein wasserfreies Salz an. Durch Fällen von brenzweinsaurem Natron mit basischem essigsaurem Bleioxyd wird ein basisches Salz = $\dot{Pb}p\bar{T} + \dot{Pb}$ erhalten, und behandelt man dieses basische Salz mit Ammoniak, so bildet sich ein noch basischeres Salz = $\dot{Pb}p\bar{T} + 2\dot{Pb}$, welches ungelöst bleibt.

Brenzweinsaures Wismuthoxyd bildet sich durch Kochen von frisch bereitetem Wismuthoxydhydrat mit der Säure, wobei es sich in geringer Menge auflöst. Eine Lösung von diesem Salz zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es beim Kochen zersetzt wird und die

Lösung trübt, und dass sich diese beim Erkalten wieder klärt. Wasser bewirkt in der Lösung dieses Salzes ebenfalls eine Fällung, die sich jedoch in mehr hinzugefügtem Wasser wieder auflöst. Auch wird die Lösung durch Alkohol gefällt. Diese Niederschläge haben einerlei Zusammensetzung und sind $=\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i}\,\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}+2\dot{\mathrm{H}}$.

Brenzweinsaures Kupferoxyd, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\,\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}+2\dot{\mathrm{H}}$, ist grünblau und schwer löslich in Wasser. Wird es mit Ammoniak behandelt, so bleibt ein rothblaues basisches Salz $=\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}\,\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}+\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}+2\dot{\mathrm{H}}$ ungelöst zurück, und wird die Lösung in Ammoniak über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt ein gummiartiges Salz zurück, dessen Zusammensetzung $=\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}^2\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}+\mathrm{N}\mathrm{H}^4\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}$ ist.

Brenzweinsaures Silberoxyd, $\dot{\mathrm{A}}\mathrm{g}\,\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}$, ist fast unauflöslich in kaltem Wasser. Es bildet kleine prismatische Krystalle. Von Ammoniak und von Säuren wird es leicht aufgelöst. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas bis zu $+120^0$ geht es in Oxydulsalz über, wobei es eine blassgelbe Farbe bekommt.

Brenzweinsaures Zinnoxydul wird durch Auflösen vom Zinnoxydulhydrat in der Säure gebildet, und Alkohol fällt aus der Lösung ein basisches Salz $=\dot{\mathrm{S}}\mathrm{n}\,\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}+\dot{\mathrm{S}}\mathrm{n}$.

Brenzweinsaures Uranoxyd, $\ddot{\mathrm{U}}\mathrm{p}\bar{\mathrm{T}}^3+3\dot{\mathrm{H}}$, wird durch Alkohol aus der Lösung des Oxyds in der Säure niedergeschlagen. Es ist in Wasser auflöslich. Setzt man mehr Säure zu der Lösung in Wasser, so erhält man beim Verdunsten eine krystallinische Masse.

Brenzweinsaures Morphin ist in Wasser und in Alkohol löslich, und es wird beim Verdunsten als eine gummiähnliche gesprungene Masse erhalten.

Brenzweinsaures Methyloxyd wird gebildet, wenn man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Brenz-

weinsäure in Holz-Alkohol leitet und das erhaltene Product über Chlorcalcium und kohlensaurer Talkerde destillirt. Dabei geht ein gelbes Oel über, welches einen bitteren Geruch hat, schwerer als Wasser ist, aber welches auch durch wiederholte Rectificationen nicht farblos erhalten werden konnte.

Brenzweinsaures Aethyloxyd wird auf dieselbe Weise wie das vorhergehende erhalten, und er fand die Eigenschaften und Zusammensetzung, wie wir sie aus Malaguti's früheren Versuchen kennen, völlig bestätigt.

Schleimsäure und ihre Salze.

Die *Schleimsäure* und ihre Salze sind von Hagen[1]) genauer studirt worden. Da Hagen fand, dass sich bei der Bereitung dieser Säure ausser Kohlensäure immer auch Oxalsäure bildet, wenn man 1 Theil Milchzucker mit 6 Theilen Salpetersäure und 1 Th. Wasser behandelt, so glaubte er untersuchen zu müssen, ob nicht die Bildung von Oxalsäure dabei vermieden werden könnte und wie viel Schleimsäure aus 1 Theil Milchzucker zu gewinnen sey, je nachdem man bei der Bereitung verschiedene Quantitäten Salpetersäure und Wasser anwendet. Als er dabei den Milchzucker mit Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht nach der Verdünnung mit der 4fachen Gewichtsmenge Wassers kochte und dieses Kochen 10 Stunden lang fortsetzte, dabei aber die verdunstende Säure fortwährend wieder ersetzte, so bekam er nur eine unbedeutende Quantität Schleimsäure, aber dagegen viele Oxalsäure. Wurde 1 Theil Milchzucker mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht und 1 Th. Wasser behandelt, so wurden bei einem Versuche 35,89 Proc. Schleimsäure und 4,35 Proc. Oxalsäure, und bei einem zweiten Versuche 35,4 Proc. Schleim-

2) Poggend. Ann. LXXI, 531.

säure und 7,13 Proc. Oxalsäure erhalten. Beim Behandeln von 1 Theil Milchzucker mit 10 Theilen concentrirter Salpetersäure wurden 28,73 Procent Schleimsäure und 14,25 Proc. Oxalsäure erhalten. Ausserdem fand er, dass wenn man Schleimsäure mit concentrirter Salpetersäure behandelt, nur eine sehr geringe Quantität Oxalsäure gebildet wird. Zufolge dieser Resultate hält Hagen die Erklärung, nach welcher bei der Bildung der Schleimsäure aus Milchzucker nur 6 Atome Sauerstoff aufgenommen und dafür 2 Atome Wasser abgeschieden werden sollten, für unrichtig, indem sie weder über die Bildung der Oxalsäure und Kohlensäure, noch über die Quantität der erhaltenen Schleimsäure Rechenschaft gibt.

Nach seinen Untersuchungen der schleimsauren Salze, insbesondere der von Kali, Natron, Baryt und Kalk, glaubt Hagen, dass die bis jetzt für die Schleimsäure angenommene Formel verdoppelt werden und dass also die Zusammensetzung der wasserfreien Säure mit der Formel $C^{12}H^{8}O^{14}$ repräsentirt werden müsse, wobei er sich hauptsächlich darauf stützt, dass das Wasser, welches in diesen Salzen enthalten ist, nach der früheren Ansicht über die Zusammensetzung der Schleimsäure $\frac{1}{2}$ Atom auf 1 Atom Salz entsprechen würde. Ich kann diesen Grund nicht billigen, indem er leicht durch die Annahme gehoben wird, dass 2 Atome Salz mit 1 oder mit 3 Atomen Wasser verbunden sind, und ich will hier die Zusammensetzung der Salze mit der Annahme darstellen, dass $C^{6}H^{4}O^{7}$ die Formel für die Schleimsäure ist, bezeichnet mit dem von Berzelius angenommenen Symbol $\overline{Mn}$. Ungeachtet wir allerdings einige basische Aethyloxyd-Verbindungen kennen, zu welchen sonst das schleimsaure Aethyloxyd gehören würde, so

glaube ich doch, dass diese Verbindung bis auf Weiteres für die ältere Zusammensetzungsformel spricht, wiewohl die wahre Ansicht von der Natur dieser Säure nur durch Ermittelung der Paarlinge, wovon sie ausgemacht wird, erforscht werden kann, und also in Uebereinstimmung mit dem grösseren Theil anderer organischen Verbindungen von zukünftigen Untersuchungen erwartet werden muss.

Schleimsaures Kali. Das *neutrale Salz* setzt sich aus einer siedenden Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab. Ungeachtet Hagen nicht den Gewichtsverlust des Salzes beim Trocknen in höherer Temperatur bestimmt hat, sondern nur den Kaligehalt darin und sich dieser für das ungleich getrocknete Salz nicht sehr verschieden herausstellte, so stellt er für das lufttrockne und für das bei + 100° getrocknete Salz die Formel $2\dot{K}\overline{Mu} + \dot{H}$ auf. Das bei + 150° getrocknete Salz wird als wasserfrei angegeben. Die Mutterlauge woraus dieses Salz angeschossen ist, hat eine braune Farbe, und sie reducirt Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, wenn man die Lösung davon mit Ammoniak versetzt und das Gemisch erwärmt. Da Hagen nach diesem Verhalten vermuthete, dass die Schleimsäure in der Mutterlauge in die damit isomerische Zuckersäure metamorphosirt worden sein könne, so versuchte er die Lauge, mit Essigsäure versetzt, zu verdunsten und darauf saures zuckersaures Kali daraus angeschossen zu erhalten, aber dabei bekam er keine Spur von diesem Salze.

Ein *saures Kalisalz* wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit eben so vieler Säure versetzt, als es schon enthält. Es bildet durchsichtige Krystalle, welche leichter löslich sind, wie die des neutralen Salzes. Das lufttrockne und das bei + 100° ge-

trocknete Salz enthält gleich viel Kali, wonach Hagen die Formel $\dot{K}\overline{Mu}^2 + 3\dot{H}$ berechnet.

Schleimsaures Natron. Durch langsames Verdunsten einer neutralen Lösung dieses Salzes erhält man grosse klare Krystalle von einem Salz, welches viel Krystallwasser enthält, und welches in der Luft verwittert. Beim raschen Verdunsten erhält man dagegen ein anderes nicht verwitterndes Salz. Nach dem gefundenen Natrongehalt ist die Formel $2\dot{Na}\overline{Mu} + 9\dot{H}$ für das erstere Salz und die Formel $2\dot{Na}\overline{Mu} + \dot{H}$ für das letztere Salz gleichwie für das erstere nach dem Trocknen bei + 100° berechnet worden. Der für das erstere Salz angegebene Wassergehalt ist natürlich sehr problematisch.

Schleimsaure Talkerde. Die Schleimsäure fällt nicht eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde, aber durch schleimsaures Ammoniumoxyd entsteht in dieser ein Niederschlag, der sich beim Erhitzen bis zum Sieden noch vermehrt. Nach dem Talkerdegehalt des bei + 100° getrockneten Salzes berechnet Hagen die Formel $\dot{Mg}\overline{Mu} + 2\dot{H}$.

Schleimsaure Kalkerde wird durch Fällen von Chlorcalcium mit schleimsaurem Ammoniumoxyd bereitet. Die Analyse des bei + 100° getrockneten Salzes auf den Gehalt an Kalk führte zu der Formel $2\dot{Ca}\overline{Mu} + 3\dot{H}$.

Schleimsaure Baryterde setzt sich an den Wänden des Gefässes, worin die Fällung geschieht, krystallinisch ab, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit schleimsaurem Ammoniumoxyd vermischt und das Gemisch umrührt. Durch Kochen wird die Fällung noch vermehrt. Nach dem Barytgehalt des

bei + 100° getrockneten Salzes ist die Zusammensetzung desselben zu $2\dot{Ba}\overline{Mu} + 3\dot{H}$ berechnet worden.

Schleimsaures Kupferoxyd wird eben so bereitet, wie das Talkerdesalz. Der Kupfergehalt des bei + 100° getrockneten Salzes gibt für dieses die Formel $2\dot{Cu}\overline{Mu} + \dot{H}$.

Schleimsaures Eisenoxydul wird als ein gelbweisser pulverförmiger Niederschlag erhalten, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit schleimsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Das Salz verändert sich nicht in der Luft, und aus dem Eisengehalt dieses Salzes nach dem Trocknen bei + 100° folgt die Zusammensetzungsformel = $\dot{Fe}\overline{Mu} + 2\dot{H}$. Beim Erhitzen dieses Salzes bis zu + 150° bis 160° verwandelt es sich in eine braune Masse, die sich in Berührung mit der Luft entzündet.

Schleimsaures Bleioxyd ist ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Der gefundene Gehalt an Blei in dem bei + 100° getrockneten Salze führt zu der Formel $\dot{Pb}\overline{Mu} + \dot{H}$. Bei + 150° wird es zimmetbraun und wasserfrei. Die Angabe, dass Ammoniak daraus einen Theil der Säure auszieht und dabei ein basisches Salz zurücklässt, konnte Hagen nicht bestätigt finden. Durch Fällung des schleimsauren Ammoniumoxyds mit basischem essigsaurem Bleioxyd, werden Fällungen erhalten, deren Zusammensetzung so sehr variirt, dass der Gehalt an Bleioxyd 62 bis 79 Procent betragen kann.

Schleimsaures Silberoxyd ist, wie schon früher von Malaguti angegeben worden ist, nach der Formel $\dot{Ag}\overline{Mu}$ zusammengesetzt, wenn man es bei + 100° getrocknet hat.

Pelouze's Reaction auf Milchsäure taugt nicht.

Pelouze gab vor einigen Jahren an, dass milchsaures Kupferoxyd nicht durch kaustischen Kalk gefällt werde, und in Folge dieser negativen Reaction auf Milchsäure haben nachher mehrere Chemiker die Gegenwart dieser Säure in einer Menge von Fällen angenommen, ohne das Verhalten selbst genauer zu prüfen. Strecker[1]) hat nun eine genauere Untersuchung angestellt, um zu erfahren, wie es sich damit verhält, und er hat gezeigt, dass Kupferoxydhydrat zwar von milchsaurer Kalkerde aufgelöst wird, dass aber Kalkhydrat das Kupferoxyd daraus vollständig niederschlägt, wenn man es im Ueberschuss anwendet. Dies gilt für reine Reagentien, ist aber der milchsaure Kalk unrein, oder enthält er zugleich Leim, Leimzucker, Salmiak, Rohrzucker, Traubenzucker oder mit Kali gekochten Leim, Fibrin, Albumin und Casein aufgelöst, so wird das Kupferoxyd nicht vollständig durch überschüssigen Kalk ausgefällt.

Bereitung der Milchsäure.

Da man nach Gobley's Bereitungsmethode der Milchsäure kein Kennzeichen hat, wann die Verwandlung des Zuckers in Milchsäure vollendet ist und die darauf folgende Bildung von Buttersäure beginnt, wodurch ein bedeutender Verlust an der ersteren stattfinden kann, so schreibt Bensch[2]) einen Zusatz von Weinsäure zu der Zuckerlösung vor, um dadurch die Umsetzung des Rohrzuckers in Traubenzucker zu erleichtern, so wie auch einen Zusatz von etwas faulem Käse, wodurch nicht allein die Milchsäure-Bildung beschleunigt sondern auch die Bildung grösserer Quantitäten von Buttersäure verhindert wird. Seine Methode ist folgende:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 316.
2) Daselbst, LXI, 174.

Man löst 6 Pfund Rohrzucker und ½ Unze Weinsäure in 26 Pfund siedendem Wasser auf, lässt die Lösung einige Tage lang ruhig stehen, setzt dann 4 Unzen alten Käse hinzu, den man in 8 Pfund abgerahmter saurer Milch und 3 Pfund geschlämmter Kreide zerrührt hat. Das Gemisch wird einer Temperatur von + 30° bis + 35° ausgesetzt und die Masse täglich durchgerührt. Nach 8 — 10 Tagen ist die Masse durch auskrystallisirte milchsaure Kalkerde ganz steif geworden. Man vermischt sie jetzt mit 20 Pfund Wasser und ½ Pfund kaustischem Kalk, kocht das Ganze ½ Stunde lang, filtrirt das Liquidum durch ein Seihetuch ab und verdunstet dieses bis zur Syrupconsistenz. Nach 4 Tagen ist die michsaure Kalkerde daraus angeschossen. Sie wird gesammelt und 2 bis 3 Mal nach einander ausgepresst, nachdem man sie jedes Mal vorher mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser angerührt hat. Das ausgewaschene Kalksalz wird dann in seiner doppelten Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst und die Lösung für jedes Pfund des ausgepressten Salzes mit 3½ Unze Schwefelsäure vermischt, die vorher mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist. Der sich dann abscheidende Gyps wird abfiltrirt und die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit ½ Stunde lang mit 1⅜ Pf. kohlensaurem Zinkoxyd für jedes angewandte Pfund Schwefelsäure gekocht. Durch ein längeres Kochen wird ein basisches Salz gebildet. Die Flüssigkeit wird siedend filtrirt, worauf daraus beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd auskrystallisirt. Dieses letztere Salz wird mit der 7½fachen Gewichtsmenge Wasser angerührt und dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Von 8 Theilen des Zinksalzes erhält man beim Ver-

dunsten der Flüssigkeit 5 Theile einer syrupdicken und vollkommen reinen Milchsäure.

Engelhardt und Maddrell [1]) haben ebenfalls die Milchsäure untersucht und die Salze derselben studirt. Die Säure bereiteten sie nach der eben angegebenen Methode von Bensch und sie geben an, dass sie nach derselben 21 Pfund milchsauren Kalk aus 18 Pfund Rohrzucker erhalten hätten. Sie empfehlen für die Bereitung völlig weissen Zucker anzuwenden, um das Salz schon bei der ersten Krystallisation weiss zu erhalten und um also nicht bei dem Waschen so viel zu verlieren. Eben so meinen sie, dass es zur Gewinnung einer reinen Milchsäure erforderlich sei, diese Säure durch Auflösen in Aether zu reinigen und dass es unnöthig wäre, ein Zinksalz daraus darzustellen. Man soll deshalb nur nach der Zersetzung des Kalksalzes durch Schwefelsäure die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunsten und den Rückstand mit Aether behandeln, welcher dabei Salze von Schwefelsäure, Milchsäure und Buttersäure, so wie die Stickstoff-haltigen Körper, welche darin enthalten sein können, ungelöst zurücklässt. Dabei haben sie die Beobachtung gemacht, dass die milchsaure Kalkerde, der einmal ausgesprochenen Vermuthung zuwider, in buttersaure Kalkerde übergehen kann, selbst wenn kein Fett in den angewandten Materialien enthalten ist, sondern nur wenn die geringste Spur von einem caseinhaltigen Stoff vorhanden ist, dass aber mit der reinen milchsauren Kalkerde keine Buttersäure-Bildung stattfindet, wenn man sie dem Zutritt der Luft aussetzt. Die Angabe, dass bei der Bereitung der Milchsäure aus Zucker auch Mannit ge-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 83.

bildet werden sollte, konnten Engelhardt und Maddrell nicht bestätigt finden. Dagegen fanden sie in der Lösung, woraus die milchsaure Kalkerde abgeschieden worden war, eine im siedenden absoluten Alkohol lösliche Kalkverbindung, welche sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{C}a\,C^{20}H^{14}O^{14} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt zeigte, und woraus die $12\dot{H}$ beim Trocknen im luftleeren Raume weggingen. Genauer wurde sie nicht untersucht.

Die auf diese Weise erhaltene Milchsäure hatte nach dem Abdunsten bis zur Syrup-Consistenz eine hellbraune Farbe, sie löste sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und in Aether, und sie blieb in ihren Lösungen vollkommen unverändert. Sie erstarrt nicht bei — 20° bis — 24°.

Die *milchsauren Salze* sind sämmtlich unlöslich in Aether, meistens schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Selbst von siedendem Alkohol werden nur wenige in grösserer Menge aufgelöst. Ausser dem Nickelsalze, welches sein Wasser erst bei + 130° verliert, werden sie alle bei + 100° wasserfrei, worauf sie eine Temperatur von + 150 — 170° (das Zinksalz selbst von + 210°) vertragen, ohne dass sie sich zersetzen. Die Lösungen derselben effloresciren stark. Die meisten milchsauren Salze krystallisiren leicht, gewöhnlich in Nadeln; aber nur wenige davon (die Salze von Kupfer und Mangan) krystallisiren so regelmässig, dass ihre Form bestimmt werden konnte. Im Folgenden wollen wir mit $\overline{L}$ die wasserfreie Milchsäure $= C^6H^5O^5$ bezeichnen. Zufolge der Existenz und Zusammensetzung einiger sauren milchsauren Salze glauben jedoch Engelhardt und Maddrell, dass das Atomgewicht der Säure doppelt so gross sei und dass dadurch dann 2 Atome

Basis gesättigt würden. Ich kann mich aber nicht dafür bekennen.

Milchsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\bar{L} + 2\dot{H}$, krystallisirt in seideglänzenden, warzenförmig zusammen gruppirten Nadeln, die im Lichte und besonders in höherer Temperatur leicht schwarz werden. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, aber es ist fast unlöslich in kaltem. Bei + 80° und im luftleeren Raume wird es wasserfrei. Die Formel gründet sich auf vollständige Analysen des wasserfreien Salzes.

Milchsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{L} + 2\dot{H}$, wird in 2 Modificationen, einer *grünen* und einer *blauen* erhalten. Das grüne Salz kann durch Umkrystallisiren nicht blau erhalten werden. Beide haben einerlei Zusammensetzung. Die Krystalle sind tafelförmige Prismen, sehr ähnlich denen des Gypses. Sie gehören dem monoklinoëdrischen Krystallen an. Setzt man ein wenig Alkohol zu der Lösung des Salzes in Wasser, so wird ein im Ansehen ganz verschiedenes Salz erhalten, welches eine sehr helle himmelblaue Farbe und Atlasglanz hat, aber dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie das aus Wasser angeschossene. Das Salz löst sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen siedendem Wasser, so wie in 115 Theilen kaltem und in 26 Theilen siedendem Alkohol. Bei + 100° und über Schwefelsäure gibt es sein Wasser ab. Das Salz ist vollständig analysirt worden. Ein *basisches Salz* = $\dot{C}u^2\bar{L}$, wird als ein blauer Absatz beim Erkalten erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit Milchsäure kocht. Es ist höchst schwer löslich sowohl in kaltem, wie in siedendem Wasser. Auf die angeführte Weise bereitet ist es jedoch ein Gemenge von mehreren Salzen. Beim Abschlämmen

lässt es ein dunkleres und körnigeres Salz von der angeführten Zusammensetzung zurück, während andere, und wie es scheinen will, basische Salze dem Wasser folgen.

Milchsaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\bar{L}$, ist wasserfrei, krystallisirt in Nadeln, löst sich in 10 Theilen kaltem und 8 Theilen siedendem Wasser. Dagegen ist es in kaltem und in siedendem Alkohol unlöslich. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\bar{L} + 2\dot{H}$, wird dadurch erhalten, dass man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer concentrirten Lösung von milchsaurem Natron vermischt. Das Gemisch ist anfangs farblos, aber es wird dann bald rosenroth oder carminroth, und setzt zugleich ein wenig metallisches Quecksilber ab. Nach dem Abfiltriren setzen sich rosettenähnlich gebildete Gruppen von dem Salz ab, welche die Farbe der Lösung haben, und welche sehr schön sein sollen. Das Salz ist schwer löslich in kaltem und in siedendem Wasser und wird durch Kochen damit zersetzt. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, aber etwas löslich in siedendem, wodurch es jedoch zersetzt wird. Bei + 100° wird es wasserfrei. Das Salz ist auf Kohlenstoff, Quecksilber und Wasser analysirt worden.

Basisches milchsaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g^2\bar{L}$. Nach dem Kochen von Quecksilberoxyd mit einer verdünnten Lösung der Milchsäure und dem nachherigen Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz krystallisirt daraus ein gelbes und ein weisses Salz, wovon das erstere in Wasser unauflöslich und das letztere darin auflöslich ist. Das lösliche Salz bildet glänzende, concentrisch zusammengruppirte Prismen,

und efflorescirt stark. Dieses Salz wurde auf den Gehalt an Kohlenstoff und Quecksilber analysirt, wobei die Resultate zu der oben angegebenen Formel führten.

Basisches milchsaures Zinnoxydul, $\dot{S}n^2 \bar{L}$, wird durch Fällung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron erhalten, wobei es sich als ein weisses, krystallinisches Pulver absetzt. In kaltem Wasser ist es vollkommen unauflöslich, aber von warmem wird es etwas aufgelöst. Salzsäure löst es leicht auf, aber Essigsäure erst nach längerem Kochen. Das Salz ist vollständig analysirt worden. Zinnchlorid wird nicht durch eine Lösung von milchsaurem Natron gefällt, selbst wenn man das Gemisch verdunstet.

Milchsaures Bleioxyd ist löslich und die Auflösung kann nicht zum Absetzen von Krystallen gebracht werden. Eine bestimmte Verbindung der Säure mit Bleioxyd konnte nicht hervorgebracht werden.

Basisches milchsaures Uranoxyd, $\ddot{\text{U}} \bar{L}$, ist höchst leicht löslich in Wasser, und es setzt sich aus diesem erst nach starkem Verdunsten in Gestalt einer hellgelben Krystallkruste ab. Durch Sonnenlicht wird das Salz in der Lösung zersetzt, wobei sich diese grün färbt und dann ein braunes Uranoxyd absetzt. Das Salz ist vollständig analysirt worden. Es verliert beim Erhitzen bis zu + 100° nur 1,41 Procent Wasser, welches also eine mechanische Einmengung gewesen zu sein scheint.

Milchsaures Antimonoxyd. Wiewohl das Antimonoxyd in der Säure unauflöslich ist, so löst es sich doch in saurem milchsaurem Kali auf; eine krystallisirte Verbindung konnte jedoch nicht aus der Lösung erhalten werden.

Milchsaures Eisenoxyd krystallisirt nicht, weder aus einer Lösung in Wasser noch in Alkohol.

Milchsaures Chromoxyd ist nicht krystallisirbar, aber Chromoxydhydrat löst sich leicht in Milchsäure auf.

Milchsaure Thonerde. Das Thonerdehydrat ist fast unlöslich in Milchsäure. Zersetzt man aber schwefelsaure Thonerde mit milchsaurem Baryt, so erhält man eine Lösung, welche zwar sehr viele Thonerde enthält, die aber nicht krystallisirt.

Milchsaures Eisenoxydul, $\dot{\text{Fe}}\overline{\text{L}} + 3\dot{\text{H}}$, wird am besten durch Zersetzung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Die von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt, wodurch das Salz niedergeschlagen wird, während ein hinzugekommener Ueberschuss von milchsaurem Baryt in der Lösung zurückbleibt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in grossen hellgelben Nadeln, und aus Alkohol-haltigem Wasser setzt es sich in kleinen, feinen, nach dem Trocknen zusammen gefilzten, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich auflöslich in warmem Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer, und sie färben sich in Luft dunkelbraun, ohne dabei ein basisches Eisenoxydsalz abzusetzen. Das trockne Salz ist luftbeständig und es verändert nicht sein Gewicht über Schwefelsäure. Bei + 50° — 60° verliert es Wasser und wird braun, indem es allmälig in Oxydsalz übergeht, welches leicht auflöslich ist. Bei + 120° fängt die Milchsäure darin an zerstört zu werden. Das Salz verliert bei + 100° in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sein Wasser, und mit einem so getrockneten Salze wurde eine vollständige Analyse ausgeführt.

Milchsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\bar{L} + 3\dot{H}$, krystallisirt in feinen, dicht zusammen gehäuften Nadeln. Es löst sich in 58 Theilen kaltem und in 6 Theilen siedendem Wasser, aber es ist fast unlöslich in kaltem und warmem Alkohol. Es verliert nicht sein Wasser über Schwefelsäure, aber wohl unter einer Luftpumpe. Es kann bis zu + 210° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Nickeloxydul, $\dot{N}i\bar{L} + 3\dot{H}$, krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in grünen, büschelförmig zusammen gewebten Nadeln, aber aus einer concentrirten Lösung setzt es sich als eine Salzkruste ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber ziemlich auflöslich in warmem. In kaltem und warmem Alkohol ist es vollkommen unlöslich. Bei + 100° gehen daraus 2 Atome Wasser weg, aber das dritte erst bei + 130°. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Kobaltoxydul, $\dot{C}o\bar{L} + 3\dot{H}$, schiesst in pfirsichblüthrothen Krystallen von derselben Form, wie die des Nickelsalzes, an, welchem Salz es auch in seinen Löslichkeits-Verhältnissen ähnlich ist. Es verliert kein Wasser über Schwefelsäure, aber wohl unter einer Luftpumpe und bei + 100°. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Manganoxydul, $\dot{M}n\bar{L} + 3\dot{H}$, wird in Gestalt einer theils farblosen und theils amethystfarbenen, sehr glänzenden Krystallkruste erhalten. Es löst sich ziemlich in kaltem und sehr leicht in siedendem Wasser auf, ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in siedendem Alkohol. Setzt man ein wenig Alkohol zu der Lösung des Salzes in Wasser,

so scheidet sich ein anders aussehendes Salz ab, welches aber doch dieselbe Zusammensetzung hat. Dieses Salz krystallisirt in dem monoklinoëdrischen Systeme. Die Krystalle haben ungleich gefärbte Flächen und zeigen viele Aehnlichkeit mit denen von Zucker. Das Salz ist luftbeständig, verliert über Schwefelsäure die Hälfte des Wassers, und im luftleeren Raume gibt es 2 Atome ab. Bei + 100° wird es wasserfrei. Es ist vollständig analysirt worden.

Milchsaure Talkerde, $\dot{Mg}\overline{L} + 3\dot{H}$, krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen. Das Salz ist fast unauflöslich sowohl in kaltem wie in siedendem Alkohol, aber dagegen löst es sich in 6 Theilen siedendem und in 28 Theilen kaltem Wasser. Verdunstet man die Lösung in Wasser bis zur Trockne im Wasserbade, so erhält man ein schönes, atlasglänzendes, silberweisses und wasserfreies Salz, welches besonders im Sonnenscheine sehr schön ist. Es verwittert nicht in der Luft, aber es verliert sein Wasser bei + 100°. Es ist vollständig analysirt worden.

Milchsaure Kalkerde. Das *saure Salz*, $\dot{Ca}\overline{L} + \dot{H}\overline{L} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit eben so vieler Milchsäure vermischt, als dasselbe schon enthält. Beim Verdunsten setzt sich dann zuerst eine Portion von dem weit schwerer löslichen neutralen Salz ab. Durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man es rein und in Nadeln. Es will scheinen, wie wenn ein Ueberschuss an freier Säure von Anfang an die Bildung des Salzes befördere. Bei + 80° gehen 2 Atome Wasser weg, aber etwas darüber hinaus erhitzt fängt das Salz an zersetzt zu werden. Die Formel gründet sich auf eine vollständige Analyse des

Salzes. Das *neutrale Salz*, $\dot{Ca}\overline{L} + 5\dot{H}$, schiesst aus einer concentrirten Lösung in kleinen harten Körnern an, welche von concentrisch-strahlig zusammen gruppirten Krystallen ausgemacht werden. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, aber es erfordert 9 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung. Es ist unauflöslich in kaltem Spiritus, aber es löst sich in geringer Menge in warmem. Es ist luftbeständig, aber es gibt sein Wasser über Schwefelsäure im luftleeren Raume und bei + 100° ab. Es kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt, was erst etwa bei + 220° einzutreten beginnt.

Milchsaure Kalkerde und *Chlorcalcium* bilden ein in prismatischen Krystallen anschiessendes Doppelsalz, bei dessen Bereitung das Chlorcalcium im Ueberschuss angewandt werden muss. Dieser Ueberschuss wird dann durch gewöhnlichen kalten Spiritus wieder weggenommen. Nach einer vollständigen Analyse ist dieses Salz nach der Formel $Ca\,Cl + \dot{Ca}\overline{L} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen bis zu + 100° gehen daraus 5 Atome Wasser weg.

Milchsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\overline{L} + 3\dot{H}$, ist in seinen physikalischen Verhältnissen dem Kalksalz ähnlich. Sie verliert ihr Wasser bei + 100°. Die Formel ist nach der Bestimmung des Gehalts an Strontian und Wasser abgeleitet worden.

Milchsaure Baryterde. Das *neutrale Salz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, indem es in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich ist. Ein *saures* Salz = $\dot{Ba}\overline{L} + \dot{H}\overline{L}$, auf dieselbe Weise bereitet, wie das entsprechende Kalksalz, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser aber nicht leicht in Alkohol. Das Salz schrumpft bei + 100° zusammen,

verliert dabei 3,4 Procent an Gewicht und es riecht dann etwas empyreumatisch. Das lufttrockne Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Kali und *milchsaures Natron*. Die Lösungen dieser beiden Salze trocknen zu einem Syrup ein, und sie können nicht krystallisirt erhalten werden.

Milchsaures Ammoniumoxyd. Dieses Salz, welches nach den früheren Angaben einiger Chemiker krystallisiren soll, ist nach Engelhardt und Maddrell ganz unkrystallisirbar. Denn selbst als sie Milchsäure in Aether lösten und in die Lösung trocknes Ammoniakgas einleiteten, so bekamen sie doch eine unkrystallisirte Verbindung. Beim Verdunsten der Lösung wird das Salz braun.

Bereitung der Buttersäure.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 254, die Bereitungsmethode der Milchsäure von Bensch beschrieben. Lässt man das da angeführte Gemisch von Zucker, Kreide u. s. w. länger als 10 Tage lang stehen, so entsteht nach Bensch[1]) eine Gasentwickelung, welche nach 5 — 6 Wochen wieder aufhört, und dann hat die Verwandlung der Milchsäure in Buttersäure stattgefunden. Wird nun die Masse verdünnt, dann kohlensaures Natron zugesetzt, der gefällte kohlensaure Kalk abfiltrirt und mit Wasser nachgewaschen, und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich die Buttersäure in Gestalt eines Oels ab, welche abgenommen wird. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet, worauf es durch Schwefelsäure von Neuem Buttersäure abscheidet, welche ebenfalls abgenommen und der ersteren zu-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXI, 177.

gefügt wird. Die erhaltene Buttersäure wird über Chlorcalcium rectificirt und dadurch rein erhalten.

Marsson[1]) bereitet die Buttersäure aus Johannisbrod durch Gährung, durch welche die Ausbeute daraus grösser ausfällt, als nach Redtenbachers früheren Untersuchungen fertig gebildet darin enthalten ist. Man vermischt 4 Pfund Johannisbrod mit 10 Pfund Wasser und $\frac{1}{2}$ Kreide, und setzt das Gemisch einer Temperatur von + 32° — 44° aus. Die Gährung beginnt nach 2 Tagen und dauert 10 Tage lang fort. Setzt man dann noch $\frac{1}{4}$ Pfund Kreide hinzu, so beginnt die Gährung von Neuem, welche dann 4 Tage lang mit Entwickelung von Kohlensäuregas fortdauert. Darauf fängt die Entwickelung von Wasserstoffgas mit dem Kohlensäuregas an, indem die vorher gebildete Milchsäure in Buttersäure übergeht. Nach 8 Tagen hört die Entwickelung von Gas ganz auf und die Buttersäure-Gährung ist nun beendigt. Der in der Flüssigkeit vorhandene buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt, die Buttersäure abdestillirt und in gewöhnlicher Art behandelt. Auf diese Weise hat Marsson 16 Theile Buttersäure aus 100 Theilen Johannisbrod erhalten.

Butteressigsäure.

Bekanntlich hat Nöllner vor einigen Jahren die Existenz einer eigenthümlichen Säure angegeben, welche sich aus Weinstein unter besonderen Umständen gebildet hatte, und welche er, wegen der Uebereinstimmung in vielen Fällen mit Essigsäure Pseudo-Essigsäure nannte. Nach einigen Versuchen, welche Berzelius mit gewissen, ihm von Nöllner zugesandten Präparaten von dieser Säure machte, wobei sich ein reichlicher Gehalt an Buttersäure darin zu erkennen

1) Archiv der Pharm. XLVIII, 295.

gab, wurde dann die Existenz dieser Säure in Frage gestellt. Nickles[1]) hat nun diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen, und er hat durch diese gezeigt, dass die fragliche Säure eine völlig selbstständige ist, dass sie aber leicht eine Veränderung erleidet, und dass die Säure, welche Berzelius untersuchte, wahrscheinlich schon eine solche Metamorphose erlitten hatte. Nickles betrachtet jedoch diese Säure als nichts anderes als eine unter eigenthümlichen Umständen entstandene Verbindung zwischen Essigsäure und Buttersäure, weshalb er auch den Namen verändert und sie *Butter-Essigsäure* genannt hat. Durch Behandeln des Natronsalzes mit Essigsaure wird die Säure rein erhalten, indem sie sich dadurch als eine ölartige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Sie kocht bei + 140°. Durch Schwefelsäure wird sie in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Sie riecht nach Schweiss. Bei der Destillation mit Kali und arseniger Säure bringt sie Kakodyloxyd hervor. Das *Barytsalz* löst sich leicht in warmem Wasser, aber wenig in absolutem Alkohol. Es verändert sich nicht bei der Aufbewahrung, aber es riecht dabei nach ranziger Butter. Es krystallisirt im rhombischen System und enthält 1 Atom Wasser. Das wasserfreie Salz ist = $\dot{B}a\,C^6H^5O^3$, und es enthält nach einem Mittel von mehren Analysen:

	Gefunden	Berechnet
C^6	25,57	25,41
H^5	3,57	3,52
O^3	16,72	16,97
$\dot{B}a$	54,14	54,10.

1) Revue scientifique. XXVII, 301.

Das gefundene Atomgewicht für die Säure ist = 815,18, das berechnete = 812,5.

Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz einen ölartigen, nicht sauren Körper, welcher jedoch in gar zu geringer Menge erhalten wurde, um damit entscheiden zu können, ob er von C^4H^5O, als einem eigenthümlichen und von dem Aethyloxyd verschiedenen Körper, ausgemacht werde, oder ob er ein Gemenge von Oenylalkohol (Aceton) und Butyron war.

Aus dem Barytsalz hat Nöllner andere Salze bereitet und er hat gefunden, dass die Salze von Kali und Natron zerfliessen. Das Zinksalz ist löslich in Wasser, aber es wird im Sieden zersetzt.

Das *Kalksalz* bildet seideartige und in der Luft efflorescirende Fasern, welche in Wasser löslich sind. Eine vollständige Analyse ergab die Formel $\dot{C}aC^6H^5O^3$.

Das *Silbersalz* krystallisirt dendritisch und verändert sich leicht in der Luft. Die Zusammensetzung ist = $\dot{A}gC^6H^5O^3$, und es enthält:

	Gefunden	Berechnet
C^6	19,16	19,88
H^5	3,35	2,74
O^3	13,24	13,30
$\dot{A}g$	64,05	64,08,

so dass das, nach dem gefundenen Silbergehalt berechnete Atomgewicht für $C^6H^5O^3$ = 814,24 wird.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in geschobenen Prismen, ist leicht löslich in Alkohol aber schwer löslich in Wasser. Setzt man jedoch in dem letzteren Falle etwas Essigsäure hinzu, so löst es sich mit einer eigenthümlichen Bewegung auf, durch welche sich gewöhnlich die Salze dieser Säure auszeichnen. Bei + 100° verliert es Wasser und bei + 150°

geht zugleich mit diesem ein wenig Säure weg. Erhitzt man dagegen stärker, so bildet sich eine riechende Flüssigkeit, welche von der Säure und einem in Wasser unlöslichen ölartigen Körper ausgemacht wird. Ausserdem entwickeln sich dabei Kohlensäuregas und ein Kohlenwasserstoff, während ein Gemenge von Kohle und metallischem Kupfer zurückbleibt. Bei diesen Erhitzungen bildet sich nicht das weisse krystallinische Kupfersalz als Sublimat, welches essigsaures und buttersaures Kupferoxyd unter denselben Umständen hervorbringen.

Wird die Säure mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich sehr leicht der Aether von dieser Säure, welcher einen Fruchtgeruch hat.

Da die wasserhaltige Säure nach diesen Untersuchungen $= C^6H^5O^3 + \dot{H}$ sein muss, so wirft Nickles die Frage auf, ob nicht die Elemente darin doppelt so gross angenommen werden müssten, so dass sie eine zweibasische Säure wäre, welche die Elemente von 1 Atom wasserhaltiger Essigsäure und 1 Atom wasserhaltiger Buttersäure einschliesst. Diese Hypothese verwirft er jedoch aus dem Grunde, dass dann diese Säure die einzige zweibasische seyn würde, welche ohne Zersetzung flüchtig wäre, so wie auch deshalb, weil er alle organischen Verbindungen in demselben Verhältnisse als weniger flüchtig betrachtet, wie sie mehr Sauerstoff enthalten und dadurch ein hohes Atomgewicht haben. Da nun die Essigsäure bei $+ 118^0$ und die Buttersäure bei $+ 164^0$ kocht, die neue Säure aber bei $+ 140^0$, so hält er dieses für einen ferneren Grund, jene Hypothese nicht anzunehmen.

Nickles bemerkt zwar die atomistische Uebereinstimmung dieser Säure mit der von Gottlieb und

Redtenbacher auf andere Weise dargestellten Metacetonsäure, aber er glaubt doch, dass sie nicht identisch damit sei, aus folgenden Gründen: Die Metacetonsäure ist wenig löslich in Wasser, während sich die Butter-Essigsäure nach allen Verhältnissen darin auflöst; die Metacetonsäure bildet mit Natron und mit Silberoxyd Salze, welche mit den essigsauren Salzen derselben Basen zu Doppelsalzen sich vereinigen können, was mit der Butter-Essigsäure nicht der Fall ist; ein Gemisch von metacetonsaurem und von essigsaurem Baryt ist unkrystallisirbar, während ein Gemisch von essigsaurem und butter-essigsaurem Baryt sich sehr gut krystallisiren lässt.

Endlich macht Nickles die Weinsäure-Fabrikanten darauf aufmerksam, dass die Weinsäure in Essigsäure und Kohlensäure metamorphosirt wird, wenn sie sich in ungebundenem Zustande oder mit Kali in Verbindung befindet; dass sie in Kohlensäure, Essigsäure und in Buttersäure zerfällt, wenn sie mit Kalk verbunden ist, und dass sie die Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Butteressigsäure veranlasst unter noch nicht völlig erforschten Umständen.

Metacetonsäure bei der Fäulniss gebildet.

Böhme[1]) hat gefunden, dass wenn man Erbsen und Linsen mit Wasser anrührt und das Gemisch unter dem Einflusse der Sonne der freiwilligen Verwesung überlässt, die Flüssigkeit nachher Metacetonsäure oder Butteressigsäure enthält.

Versetzung des Cyanäthyls durch Kali zu Metacetonsäure.

In Bezug auf die Theorie von gepaarten Verbindungen haben sich Frankland und Kolbe[2]) die Vorstellung gemacht, dass die Benzoësäure eine mit Phenyl ($C^{12}H^5$) gepaarte Oxalsäure sei, und sie haben

1) Journ. für pract. Chemie, XLI, 278.
2) Philosoph. Magaz. XXXI, 266.

diese Erklärung auf die Annahme ausgedehnt, dass das sogenannte Benzonitril in der That nichts anderes sei, als ein Cyanphenyl, dessen Verwandlung durch kaustische Alkalien in Ammoniak und in Benzoësäure, wozu gleichzeitig die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser aufgenommen werden, dann derselben Klasse von Phänomenen angehören würde, wie wenn Valeronitril (Cyanvalyl $= C^8H^9Cy$) unter denselben Umständen in Ammoniak und in Valeriansäure metamorphosirt wird. Wäre nun die Metacetonsäure eine mit Aethyl gepaarte Oxalsäure, so würde diese Säure ebenfalls entstehen können, wenn man Cyanäthyl mit kaustischem Kali behandelt, weil

$$C^4H^5Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = \dot{K}C^4H^5\ddot{C} + NH^4.$$

Um zu prüfen, wie es sich damit verhalte, so haben Frankland und Kolbe nach Pelouze's Methode Cyanäthyl dargestellt, nämlich dadurch, dass sie schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit Cyankalium destillirten und das Cyanäthyl aus der überdestillirten Flüssigkeit durch Auflösen von Chlornatrium darin abschieden (es ist nämlich, der Angabe Pelouze's widersprechend, etwas in Wasser auflöslich, wird aber daraus abgeschieden, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung darin auflöst, indem es sich dann auf der Oberfläche ansammelt). Das erhaltene Cyanäthyl wird darauf mit Chlorcalcium entwässert und in einem luftfreien Gefässe rectificirt. So bereitet ist es eine klare, farblose Flüssigkeit von einem sehr kakodylähnlichen Geruch. Bei der Analyse zeigte es sich vollkommen rein. Dieses Cyanäthyl wird tropfenweise zu einer warmen Lösung von kaustischem Kali gesetzt und das Destillationsproduct in die Retorte zurückgegossen, so lange als es noch einen Geruch besitzt. Dabei entwickelt sich Ammoniak. Der alkali-

sche Rückstand gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche durch Sättigen mit kohlensaurem Silberoxyd, Baryt und Bleioxyd die Salze von diesen Basen bildet.

Das *Silbersalz* krystallisirt in nadelförmigen Prismen, ist schwer löslich in Wasser und die Lösung schwärzt sich im Sieden. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz zeigte dieselbe Zusammensetzung wie metacetonsaures Silberoxyd, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^6	19,77	19,90
H^5	2,89	2,76
O^3	13,06	13,27
$\dot{A}g$	64,28	64,07.

Das *Barytsalz* ist leicht auflöslich in Wasser, und es zeigte sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{B}aC^6H^5O^3$ zusammengesetzt.

Das *Bleioxydsalz* krystallisirt nicht, sondern es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche nach dem Trocknen bei + 100° die Zusammensetzung des metaconsauren Bleioxyds zeigte.

Wird Cyanäthyl mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure mit 2 Theilen Wasser) destillirt, so verwandelt es sich auf dieselbe Weise, indem Metacetonsäure überdestillirt, deren Natur von Frankland und Kolbe durch Analyse des daraus bereiteten Silbersalzes festgestellt wurde.

Propionsäure. Dumas, Malaguti und Leblanc[1]) haben die Metacetonsäure, welche aus Cyanäthyl erhalten wird, mit der durch Gährung des weinsauren Kalks hervorgebrachten Butteressigsäure einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, und sie haben dabei diese

1) Comptes rend. XXV, 781.

beiden Säuren völlig identisch gefunden. Ausser der vorhin schon angegebenen gleichen Zusammensetzung derselben, geben sie an, dass diese beiden Säuren einerlei Geruch haben, dass sie beide bei gewöhnlicher Temperatur in Blättern krystallisiren, ähnlich denen der Essigsäure; dass sie sich leicht in Wasser auflösen und aus dieser Lösung durch Phosphorsäure oder durch Chlorcalcium in Gestalt eines flüssigen Oels wieder abgeschieden werden; dass sie bei + 140° sieden; dass ihre Salze bei der Destillation mit arseniger Säure Kakodyloxyd entwickeln; dass ihre Silbersalze einerlei Aussehen und Zusammensetzung haben; dass ihre Barytsalze in einerlei Krystallsystem und mit einerlei Winkeln krystallisiren. Da diese Säure die erste in der Reihe $(C^2H^2)^nO^4$ ist, welche aus ihrer Lösung in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, so schlagen Dumas, Malaguti und Leblanc vor, sie von nun an *Propionsäure* zu nennen.

Opiansäure.

Laurent[1]) hat die Opiansäure analysirt, und er hat sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	57,10	57,15
H^{10}	4,88	4,77
O^{10}	38,02	38,08.

Demnach stellt er für die Säure die Formel $C^{20}H^{10}O^{10}$ auf, welche schon früher von Berzelius[2]) dafür vorgeschlagen wurde, weil sie besser mit den Analysen übereinstimmt, welche der Entdecker dieser Säure, Wöhler, ausgeführt hatte, nicht allein mit der krystallisirten Säure, sondern auch mit dem opiansaurem Silberoxyd.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 370.

2) Berzelius Jahresb. 1845, S. 419.

Lavendelsäure.

Du Menil[1]) gibt an, dass das Wasser, welches über Lavendelblumen abdestillirt worden ist, eine eigenthümliche Säure enthalte, welche er Lavendelsäure nennt. Dabei wirft er die Frage auf, ob nicht diese Säure vielleicht auf Kosten des Lavendelöls entstanden sei. Die Säure ist jedoch noch nicht genauer studirt worden.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniumoxydsalze von organischen Säuren und deren Amide.

Eine Reihe von Untersuchungen, welche in theoretischer Hinsicht in Bezug auf die Erforschung der rationellen Zusammensetzung der chemischen Verbindungsarten, welche in das Bereich der organischen Chemie gehören, sehr aufklärend zu werden versprechen, ist von Dumas[2]) begonnen und nachher in Verbindung mit Malaguti und Leblanc fortgesetzt worden. Der Anfang bestand in der Behandlung von krystallisirtem essigsaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure in der Wärme, wobei eine Flüssigkeit überdestillirte, welche, nachdem sie durch Chlorcalcium von Wasser befreit und dann über kaustische Talkerde rectificirt worden war, folgende Eigenschaften besass: Sie kochte bei + 77°, liess sich nach allen Verhältnissen mit Wasser vermischen, hatte 1,45 specif. Gewicht in Gasform, veränderte sich nicht durch Chromsäure oder Salpetersäure, und entwickelte Ammoniak beim Behandeln mit kaustischem Kali unter Bildung von essigsaurem Kali. Beim Behandeln mit Kali bildete sie Cyankalium unter Entwickelung eines Gemenges von Wasserstoffgas. Bei der Analyse zeigte sie sich nach der Formel C^4H^3N zusammengesetzt.

---

1) Archiv der Pharm. LI, 18.

2) Compt. rend. XXV, 373. 442. 473. 656. 734.

	Gefunden	Berechnet
C^4	57,4	58,5
H^3	7,4	7,3
N	34,4	34,2.

Nach dieser Zusammensetzung erklären sich leicht die Reactionen derselben beim Behandeln mit Kali und mit Kalium, denn

$$C^4H^3N + \dot{K} + 3\dot{H} = \dot{K}C^4H^3O^3 + NH^3.$$
$$C^4H^4H + K = KCy + C^2H + H.$$

Die rationelle Zusammensetzung betrachten sie als der Formel $C^2NH + C^3H^2$ entsprechend, welche eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure und von Methylen ausweist. Wahrscheinlich muss jedoch die Formel $= C^2H^3Cy$ werden, und sie demnach als ein Methylcyanür angesehen werden, und dieses um so viel mehr, da sie nachher fanden, dass dieser Körper in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Cyanmethyl übereinstimmt, welches durch Destillation mit schwefelsaurem Methyloxyd erhalten wird. Das nach der letzten Methode bereitete Cyanmethyl muss jedoch, um völlig frei von Cyanammonium erhalten zu werden, zuerst über Quecksilberoxyd und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt werden. Das Verhalten dieses Körpers gegen kaustische Kalilauge halten sie für sehr merkwürdig, weil dabei kein Holzgeist wieder gebildet wird, wie dieses bei solchen Verbindungsarten sonst gewöhnlich der Fall ist, sondern weil anstatt dessen unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasser essigsaures Kali entsteht und Ammoniak entwickelt wird.

Durch Behandlung von benzoësaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure haben sie das von Fehling zuerst entdeckte Benzoënitril dargestellt.

Sie glauben aber, dass dieser Körper einer eigenthümlichen Klasse von Verbindungen angehöre, weil Kalium, wenn es darauf einwirkt, weder Cyankalium damit bildet, noch irgend ein Gas damit entwickelt.

Beim Behandeln von buttersaurem und valeriansaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure fand die Bildung von analogen, Sauerstoff-freien Körpern statt, welche bei der Einwirkung von Kalium darauf Cyankalium und Kohlenwasserstoff hervorbrachten, und welche mit Kali unter Entwickelung von Ammoniak die Kalisalze von der ursprünglichen Säure bildeten.

Das trichloroxalsaure (chloressigsaure) Ammoniumoxyd gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure einen Körper, dessen empirische Zusammensetzung $= C^4Cl^3N$ ist, und welcher 1,444 specif. Gewicht hat und bei $+ 81^0$ kocht. Durch Kalilauge wird er zersetzt unter Bildung von trichloroxalsaurem Kali. Kalium zersetzt ihn mit vieler Heftigkeit, aber die Producte sind noch nicht genauer studirt worden. Trichloroxamid (Chloracetamid) liefert denselben Körper, wenn man dasselbe mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt.

In Folge des Verhaltens von oxalsaurem Ammoniumoxyd und Oxamid, so wie von ameisensaurem Ammoniumoxyd, dass sie durch Verlust von Wasser die Bildung von Cyan und Cyanwasserstoffsäure veranlassen, stellen Dumas, Malaguti und Leblanc sich vor, dass die Reactions-Verhältnisse durch folgende Formeln vorgestellt werden können:

Oxalsaures Ammoniumoxyd		$\dot{N}H^4\ddot{C} - 4\dot{H} = C^2N$.
Ameisensaures	„	$\dot{N}H^4C^2HO^3 - 4\dot{H} = C^2NH$.
Acetylsaures	„	$\dot{N}H^4C^4H^3O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^2H^2$.

Buttersaures Ammoniumoxyd $N\dot{H}^4C^8H^7O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^6H^6$.
Valeriansaures „ $N\dot{H}^4C^{10}H^9O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^8H^8$.

Sie haben ferner gefunden, dass die hier angegebenen Sauerstoff-freien Verbindungen auch hervorgebracht werden können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure auf die Amide der in Frage stehenden Säuren einwirken lässt.

Das Acetamid kann zu diesem Zweck leicht durch Behandeln des acetylsauren Aethyloxyds mit flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Es hat einen kühlenden etwas süssen Geschmack, ist fest, weiss, zerfliesslich, und es krystallisirt nach dem Schmelzen beim Erkalten in schönen Krystallen. Es schmilzt bei $+ 78^0$ und kocht bei $+ 221^0$. Die Zusammensetzung desselben ist $= C^4H^5O^2 + \ddot{N}H^2$. Mit Phosphorsäure bildet es leicht Cyanmethyl (Cyanhydrate de methylene).

Das Butyramid gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure einen Körper, welchen Dumas, Malaguti und Leblanc Cyanhydrate de metacetone nennen, insofern sie die Zusammensetzung $= C^8H^7N$ oder $C^2NH + C^6H^6$ fanden. Aber dieser Körper muss viel mehr als das Cyanür von C^6H^7, d. h. als C^6H^7Cy betrachtet werden. Er bildet eine ölartige Flüssigkeit, welche angenehm, gewürzhaft, und dem Bittermandelöl ähnlich riecht. Sein specif. Gewicht ist 0,795 bei $+ 12^0,5$ und sein Siedepunkt $+ 118^0,5$. Mit Kalium bildet er Cyankalium, Wasserstoffgas und einen neuen Kohlenwasserstoff.

Valeramid gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure dasselbe Product, wie valeriansaures Ammoniumoxyd. Das Product, welches die Entdecker Cyanhydrate de butyrene nennen, ist analog dem Valeronitril, welches Schlieper durch Behandlung des Leims mit Chromsäure dargestellt hat. Bei der

Einwirkung von Kalium bildet es in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoffgas einen neuen Kohlenwasserstoff und Cyankalium. Mit Kalilauge bildet es wieder Valeriansäure.

Dumas, Malaguti und Leblanc geben an, dass die Amide leicht dargestellt werden können, wenn man Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe auf die Aethyloxyd-Verbindung der Säure bei einer Temperatur einwirken lässt, welche + 100° übersteigt, und dass dann die Bildung des Amids auch sehr leicht in solchen Fällen vor sich geht, in welchen sie sonst schwierig stattfindet, wie diess z. B. mit benzoesaurem Aethyloxyd der Fall ist.

Indem sich Dumas, Malaguti und Leblanc die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure hervorgebrachten Sauerstoff-freien Producte als Verbindungen von Cyanwasserstoff mit einem anderen Körper vorstellen, welcher dann die Eigenschaften eines Halids, d. h. eine gewisse Analogie mit dem Aethyloxyd haben würde, und indem sie in Folge davon erwarteten, dass ein Alkali nach der Analogie eine Alkoholart damit hervorbringen müsse, in welcher Vermuthung sie sich jedoch bei ihren Versuchen getäuscht fanden, werfen sie die Frage auf, ob nicht auch die Amide ebenfalls richtiger als Verbindungen von Cyanwasserstoff und einem anderen Körper anzusehen seien, wodurch ein Studium der Verhältnisse der Amide gegen Kalium in und für die Entscheidung der Hauptfrage von Wichtigkeit sein dürfte. Nach dieser Vorstellungsweise würde das Acetamid = $C^2NH + C^2H^4O^2$ sein. Bei der Behandlung mit Kalium erkannten sie allerdings auch die Bildung von Cyankalium; aber da sich dabei auch freies Wasserstoffgas und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff ent-

wickelten, so glauben sie, dass diese Ansicht von der Natur des Acetamids nur dann eingeräumt werden könne, wenn man annehmen wollte, dass der Holzgeist in dem Augenblicke, wo er aus seiner Verbindung mit Cyanwasserstoff frei gemacht wird, eine andere Einwirkung erleidet, als unter gewöhnlichen Umständen. Analog dem Acetamid verhalten sich Metacetamid, Butyramid und Valeramid. Aber sie bemerken dabei, dass dieses Verhalten, so weit es bis jetzt beobachtet worden ist, nur bei gewissen Amiden stattfindet, und dass Benzamid und Cuminamid beim Schmelzen kein Cyankalium geben. Die von Wöhler und Liebig beim Benzamid beobachtete Bildung desselben betrachten sie als von einem secundären Reactions-Verhältnisse abhängig gewesen.

Die bis jetzt von Dumas, Malaguti und Leblanc ausgeführten Versuche sind nur mit solchen Säuren angestellt worden, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenn mehrere von diesen Sauerstoff-freien Stickstoffverbindungen in ihren Reactions-Verhältnissen untersucht und unter einander verglichen werden, so dürften die dabei erhaltenen Resultate vieles Licht über die theoretischen Ansichten in der Chemie verbreiten können, insbesondere über die Frage, ob mehrere von den Kohlenwasserstoffen, welche dabei als Radicale auftreten, im isolirten Zustande dargestellt werden können. Inzwischen scheint mir die Annahme von dem Vorhandensein von Cyanüren in mehreren der vorhin angeführten Verbindungen weit einfacher und mit den gefundenen Reactions-Verhältnissen übereinstimmender zu sein, wie die, dass Cyanwasserstoff darin vorkomme. Wahrscheinlich dürften auch die Kohlenwasserstoffe, welche in mehreren von die-

sen Verbindungen angenommen werden müssen, nicht so zahlreich sein, wie sie es auf den ersten Blick zu sein scheinen, wenn man sich nur erinnert, dass auch zwischen ihnen binäre Verbindungen existiren können, welche bei ihren Zersetzungen durch verschiedene chemische Agentien ungleich afficirt werden.

Pflanzenbasen. Ansichten über ihre Zusammensetzung.

Bekanntlich ist die Natur der Pflanzenbasen schon lange der Gegenstand verschiedener theoretischer Ansichten und mehrfacher Untersuchungen gewesen. Ungeachtet man wahrscheinlich auf dem richtigen Wege zur Erforschung ihrer rationellen Zusammensetzung ist, wenn man sie als gepaarte Ammoniak-Verbindungen betrachtet, so haben doch einige Chemiker diese Annahme nicht als den richtigen Ausgangspunkt angesehen, weil diese Pflanzenbasen durch Kochen mit Salpetersäure oder kaustischem Kali weder salpetersaures Ammoniumoxyd bilden noch Ammoniak frei machen. Der Umstand, dass Schwefelsäure in vielen ihrer organischen Verbindungen dieselbe Rolle spielt, d. h. sich in einem Zustande darin befindet, worin sich mehrere der Eigenschaften von freier Schwefelsäure nicht mehr äussern, wurde dabei natürlicherweise nicht in Betracht gezogen, und noch weniger schenkte man dem Umstande Aufmerksamkeit, dass Stickstoff auch ein Bestandtheil der mit dem Ammoniak gepaarten Verbindung sein könne, oder dass vielleicht manche Pflanzenbase in ihren Verhältnissen noch zu wenig untersucht sei, um zu entscheiden, ob sie nicht auch, in Uebereinstimmung mit dem, was Rochleder und Wertheim [1]) vor zwei Jahren über Piperin, Narkotin und Narkogenin angaben, eine salzartige Zusammensetzung haben könnten.

1) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 551.

Ohne Rücksicht auf die Unfähigkeit der Pflanzenbasen, beim Erhitzen zu explodiren, und auf mehrere andere Verhältnisse derselben gegen chemische Reagentien zu nehmen, hat Fresenius [1]), indem er, wie es scheinen will, dem von Muspratt und Hoffmann entdeckten Nitronilanin (Nitranilin) ein besonderes und fast ausschliessliches Stimmrecht einräumt, zu zeigen gesucht, dass die Pflanzenbasen zwar zuweilen einen Kohlenwasserstoff mit Stickstoff enthalten, aber meistens eine von den Oxydationsstufen des Stickstoffs $\dot{N}$ (Nitra), $\ddot{N}$ (Nitre), $\dddot{N}$ (Nitri), $\ddddot{N}$ (Nitro), $\overset{.....}{N}$ (Nitru).

Zur ersten Gruppe der Pflanzenbasen gehören solche, welche keine Oxydationsstufe von Stickstoff enthalten, als Anilin, Nikotin, Sinamin. Zu der zweiten Gruppe gehören *Nitra*harmalin $= C^{24}\begin{cases}H^{13}\\ \dot{N}\end{cases} N$ und *Binitra*theobromin. In die dritte Gruppe gehört *Nitre*caffein $= C^{8}\begin{cases}H^{5}\\ \ddot{N}\end{cases} N$, so wie auch *Nitre*coniin, *Nitre*sinapolin, *Nitre*cinchonin und Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff). Die vierte Gruppe enthält nur *Binitri*chelidonin $= C^{40}\begin{cases}H^{20}\\ 2\dddot{N}\end{cases} N$. Die fünfte Gruppe umfasst *Nitro*strychnin $= C^{44}\begin{cases}H^{23}\\ \ddddot{N}\end{cases} N$, *Nitro*menispermin, *Nitro*staphysain, *Nitro*delphinin, *Nitro*chinin, und *Nitra*nilin. Der sechsten Gruppe gehört nur *Nitru*jervin $= C^{60}\begin{cases}H^{45}\\ \overset{.....}{N}\end{cases} N$ an.

Die übrigen Pflanzenbasen enthalten nach Fre-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 149.

senius' Ansicht ein Sauerstoff-haltiges Radical, wohin Morphin, Codein u. s. w. gehören. Nach welcher rationellen Weise sie jedoch zusammengesetzt betrachtet werden sollen, so hält er dieses noch für ganz unentschieden. Denn dass das Morphin nach der Formel $C^{35}H^{37}O^{6}NH^{3}$ zusammengesetzt sei, sieht er als eben so problematisch an, wie die Formeln $C^{35}\begin{cases}H^{20}\\O^{6}\end{cases}N$ oder $C^{29}\begin{cases}H^{20}\\6\dot{C}\end{cases}N$.

Morphin.

In Bezug auf den Umstand, dass sich die Summe der Atome von Wasserstoff und Stickstoff in der Formel für das Morphin $= NH^{3} + C^{35}H^{17}O^{6}$, welche wir nach den Analysen von Regnault so wie von Will und Gregory als den Ausdruck der Zusammensetzung dieser Pflanzenbase angenommen hatten, nicht gerade auf durch 4 theilen lasse, hat Laurent[1]) diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen, um sowohl das Atomgewicht als auch die elementare Zusammensetzung zu ermitteln. Durch Zersetzung von chlorwasserstoffsaurem Morphin mit salpetersaurem Silberoxyd fand er das Atomgewicht $= 3550$—$3562,5$, und bei der Analyse von umkrystallisirtem Morphin fand er so viel Kohlenstoff und Wasserstoff darin, dass, wenn man den Stickstoff und Sauerstoff zu N und O^{6} darin eintretend annimmt, der erstere 34 Atomen und der letztere 19 Aequivalenten entspricht. Diesem nach würde jetzt die rationelle Formel für das Morphin $= NH^{3} + C^{34}H^{16}O^{6}$ sein, entsprechend einem Atomgewicht von 3562,5. Diese neue Formel schliesst denn 1 Atom C und 1 H weniger ein, wie die bisher angenommenen.

Piperin.

Gleichzeitig hat Laurent auch den Gehalt an

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 359.

Kohlenstoff und Wasserstoff in Piperin untersucht, und er hat dafür die Formel $C^{34}H^{19}NO^{6}$ bestätigt, welche für diesen Körper nach Regnault's Analyse berechnet worden war. Nach diesem Resultate werden Morphin und Piperin so lange als isomerische Körper erscheinen (wenn die oben für Morphin angeführte Formel bestätigt werden sollte), bis der in beiden Basen mit dem Ammoniak gepaarte Körper genauer erforscht sein wird. Laurent hat der von Rochleder und Wertheim angegebenen salzartigen Zusammensetzung mit keinem Wort erwähnt.

Strychnin.

Molyn[1]) bereitet Strychnin auf folgende Weise: 8 Pfund gröblich zerstossene Krähenaugen werden mit Wasser zu einem Teig angerührt und dieser einer Temperatur von + 20 — 25° ausgesetzt, worauf er nach 1 bis 2 Tagen in Gährung geräth. Nach ungefähr 18 — 20 Tagen ist die Gährung vollendet. Die Masse wird dann ausgepresst, der Rückstand einige Male mit Wasser ausgekocht, alle Auszüge vermischt, bis zu 24 Pfund verdunstet, ½ Pfund Kalkhydrat hinzugesetzt und damit 8 — 10 Stunden lang ruhig stehen gelassen. Darauf wird das Flüssige abgeschieden und ausgepresst, aufgekocht, mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss vermischt, der gebildete Gyps abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zu 4 Pfund verdunstet und von Neuem mit 1 Unze Kalk versetzt. Die auf diese Weise erhaltenen beiden Kalk-Niederschläge werden getrocknet, fein gerieben und mit 12 Pfund Alkohol digerirend ausgezogen. Die Lösung in Alkohol, welche Strychnin, Brucin und Farbstoffe enthält, wird verdunstet, worauf sie zuerst das

1) Journ. de Ch. med. XXII, 507, und daraus in Buchn. Repert. XLVII, 395.

Strychnin absetzt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol rein erhalten wird.

Chinin. Laurent[1]) hat zwei Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff in einem Chinin gemacht, welches vor der Analyse längere Zeit geschmolzen erhalten worden war. Dabei fand er 73,4 und 73,54 Proc. Kohlenstoff und 7,14 und 7,07 Proc. Wasserstoff, wonach er für diese Pflanzenbase die Formel = 2 Mal $C^{19}H^{11}NO^{2}$ aufstellt, welche auch besser mit dem von Gerhardt und Liebig gefundenen Procenten-Gehalt an Platin in dem Doppelsalze von Chininchlorammonium und Platinchlorid übereinstimmt. Die bis dahin für das Chinin angenommene Formel ist = $C^{20}H^{12}NO^{2}$, und sie dürfte nicht eher aufgegeben werden müssen, als bis die neue von mehreren Seiten her controlirt worden ist.

Cinchonin. Derselbe Chemiker hat auch zwei Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff im Cinchonin gemacht und er hat in Folge der erhaltenen Resultate die frühere Formel dafür = $C^{20}H^{12}NO$ in $C^{38}H^{22}N^{2}O^{2}$ verändert. Diese neue Formel betrachtet er ausserdem noch bestätigt, nicht bloss durch die Analysen, welche wir schon über das, von Berzelius sogenannte schwefelsaure Cinchoninammoniumoxyd und über die basischen Salze des Cinchonins mit Jodsäure und Salpetersäure haben, sondern auch durch seine eigne Analyse des bis jetzt noch nicht analysirten neutralen Cinchoninchlorammoniums, welches Salz er aus der Lösung desselben in Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Krystallen bekam, welche Tafeln mit rhombischer Basis waren, und welche, um mit seiner Formel überein zu stimmen, so

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 363.

betrachtet werden müssen, dass sie 2 Atome Chlorammonium mit dem in dem Cinchonin vorhandenen organischen Paarlinge verbunden enthalten. Um seine Formel geltend zu machen, muss man auch für das Platindoppelsalz eine Zusammensetzung = *cin*Am^2Cl^2 + 2PtCl^2 + 2$\dot{H}$ annehmen. Ich kann also, selbst wenn Laurents Zahlen von anderen Chemikern bestätigt werden sollten, die unnöthige Verdoppelung des Atomgewichts nur missbilligen, und demnach nur annehmen, dass die Zusammensetzungsformel für das Cinchonin = $C^{19}H^{11}NO$ ist, welche, bis die Natur des Paarlings genauer erforscht sein wird, mit der rationellen Formel = Ak + $C^{19}H^8O$ auszudrücken ist.

Chinoidin.

Mit dem bis jetzt wenig erforschten Chinoidin, welches auch amorphes Chinin und ᵇChinin genannt worden ist, hat Winckler[1]) einige Versuche angestellt, hauptsächlich in der Absicht, um es von fremden Stoffen (Chinin, Cinchonin, Chinidin, Farbstoffen) zu reinigen mit denen es bis jetzt verunreinigt erhalten worden war. Er übergiesst das rohe Chinoidin, so wie es im Handel vorkommt, mit seiner gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 1,83 bis 1,84 specif. Gewicht mit der Vorsicht, dass sich das Gemische nicht erwärmt, und dann lässt er das Gemische einige Tage lang ruhig stehen. Darauf wird die Masse mit vielem Wasser verdünnt und ein abgeschiedener dunkler, nicht bitter schmeckender Körper abfiltrirt. Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch sich zuerst der Farbstoff abscheidet und die Lösung daher nur noch eine schwach gelbe Farbe behält. Nach einem grösseren Zusatz von dem Fällungsmittel schlägt sich

1) Jahrbuch für pract. Pharm. XIII, 361. XV, 281.

dann ein reineres, fast weisses Chinoidin nieder, welches, wenn man es in Essigsäure wieder auflöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Ammoniak ausfällt, so rein erhalten wird, dass es nach dem Trocknen nur noch eine blassgelbe Farbe hat. Es enthält aber dann noch die fremden Basen. Durch Auflösen in Aether wird es von Cinchonin und Chinidin befreit, indem diese theils ungelöst bleiben und theils wieder auskrystallisiren. Die Lösung wird darauf mit Schwefelsäure vermischt und zur Krystallisation verdunstet, wo dann schwefelsaures Chinin daraus anschiesst. Die davon getrennte Flüssigkeit gibt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag von einem sehr reinen Chinoidin.

Das auf diese Weise gereinigte Chinoidin ist ein gelblich weisses Pulver, welches beim Reiben im hohen Grade elektrisch wird, sich in Alkohol und in Aether auflöst, und mit Säuren unkrystallisirbare Salze bildet.

Da eine Lösung von salzsaurem Chinoidin nicht durch unterschwefelsaures Natron gefällt wird, so wendet Winckler dieses Salz zur Prüfung an, ob das Chinoidin frei von Chinin und Cinchonin ist. Wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Chinin mit einer Lösung von unterschwefelsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag welcher in Wassar fast unlöslich ist, und welcher nach dem Waschen und Trocknen metallisch glänzend und krystallinisch ist. Wird derselbe Reactions-Versuch mit salzsaurem Cinchonin gemacht, so bilden sich fast augenblicklich kleine, aber sehr deutliche vierseitige Prismen.

Mulder[1]) hat einige Einwürfe über die Ansicht ausgesprochen, nach welcher man das Chinoidin als amorphes Chinin betrachtet. Aber da seine Einwürfe hauptsächlich die pharmacodynamischen Wirkungen dieses Körpers berühren, so wie auch bis zu einem gewissen Grade die Frage, ob dieser Körper auch wohl schon ganz rein dargestellt worden sei, ohne selbst hierüber Versuche angestellt zu haben, und da er ausserdem von der vorhin angeführten neuen Reinigungsmethode dieses Körpers von Winckler noch keine Kenntniss gehabt zu haben scheint, so glaube ich nur das Erscheinen des Aufsatzes von Mulder anzeigen zu müssen.

Chinidin.

Winckler[1]) gibt die folgenden Eigenschaften von einer neuen Pflanzenbase an, welche er *Chinidin* nennt (welche aber nicht dieselbe ist, die schon früher von ihm so genannt wurde, und welche er nun für Aricin erklärt). Er hat sie in einer der Huamalies-China in ihren äusseren Characteren nahe verwandten Chinarinde gefunden. Sie schiesst aus ihrer Lösung in Alkohol in dem Amygdalin ähnliehen, schwach glänzenden, weissen Krystallen an, welche ziemlich hart sind, und welche sich unter einem Mikroscop als farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln ausweisen. Von Spiritus wird sie leichter als Cinchonin aber schwieriger als Chinin aufgelöst. In Wasser löst sie sich noch weniger auf. Das schwefelsaure Salz desselben ist vollkommen dem Chininsalze ähnlich, aber es schillert blau, wenn man Schwefelsäure zusetzt, wiewohl schwächer als das Chininsalz. Das Hydrat davon hat ein voluminöseres An-

1) Chemische Untersuchungen, herausgegeben von Mulder. Heft 2, 1847, S. 286.

2) Buchn. Repert. XLVIII, 384.

sehen, als das Cinchoninhydrat, und die krystallisirte Base löst sich ohne Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf. Das Platindoppelsalz ist im Ansehen dem entsprechenden Chininsalze ganz ähnlich, und es enthält auch dieselbe Quantität von Platin, wie dieses, nämlich 26,4 Procent.

Buchner[1]) hat ebenfalls einige Versuche mit einer ihm von Winckler zugesandten Probe von diesem Chinidin angestellt, und er glaubt danach, dass dasselbe im Ansehen dem Cinchonin ähnlicher sei als dem Chinin. Bei der Behandlung gleicher Quantitäten von schwefelsaurem Chinidin, Chinin und Cinchonin mit gleichen Gewichtsmengen Chromsäure fand er, dass das erstere Salz eine blassgelbe, das zweite eine citronengelbe und das dritte eine blassgelbe Flüssigkeit liefert. Wenn gleiche Quantitäten von diesen Pflanzenbasen in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Chlorwasser behandelt und dann mit kaustischem Ammoniak vermischt wurden, so bildete das Chinidinsalz eine blassgrüne, das Chininsalz eine dunkel smaragdgrüne und das Cinchoninsalz eine weisstrübe Flüssigkeit.

Corydalin.

Ruickholdt[2]) hat unter Wackenroder's Leitung das Corydalin bearbeitet. Er hat es aus der Wurzel von Corydalis bulbosa cava ausgezogen. Die Wurzel wurde in kleinere Stücke zerstossen, und 3 Tage lang mit der 8fachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt, welches mit 1 Procent Salzsäure vermischt worden war. Die Lösung wurde mit einigen Unzen Kalkhydrat vermischt und damit einige Zeit ruhig stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt

1) Daselbst, S. 388.
2) Archiv der Pharm. XLIX, 139.

und mit kohlensaurem Natron vermischt, wodurch ein geringer grünlich weisser Niederschlag gebildet wurde. Da die davon abfiltrirte Flüssigkeit nun mit Galläpfeltinctur einen ziemlich reichlichen Niederschlag gab, so wurde sie mit einem Zusatz von Salzsäure verdunstet. Dabei schied sich eine grüne, holzartige Masse ab, und die davon befreite Flüssigkeit setzte nach einigen Tagen einen krystallinischen Körper ab. Da sich jene harzähnliche Masse in Salzsäure mit Zurücklassung eines schwarzen Körpers auflöste, so glaubt Ruickholdt, dass sie ein verändertes Corydalin sei. Der krystallinische Körper löst sich grösstentheils in warmem Alkohol auf und die Lösung setzt beim Erkalten eine Masse ab, welche im Ansehen dem schwefelsauren Chinin ähnlich ist.

Der zuerst mit Kalkhydrat erhaltene Niederschlag gibt, gleichwie auch der durch kohlensaures Natron gebildete Niederschlag viel Corydalin ab, wenn man beide mit Alkohol in der Wärme behandelt. Beim Verdunsten der Lösung in Alkohol bleibt es in Gestalt einer grünbraunen spröden Masse zurück. Man reinigt es dann durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit kohlensaurem Natron und Wiederauflösen in Spiritus, welcher es dann beim Verdunsten als eine schmutzig grüne, spröde, undurchsichtige Masse zurücklässt. Das dabei erhaltene Corydalin stimmte in seinen Eigenschaften mit dem überein, wie es schon früher bekannt geworden war. Ungeachtet man daraus ziemlich deutlich einsehen kann, dass es nach der angeführten Bereitungsmethode noch nicht rein war, so wurde es doch einer Elementaranalyse unterworfen und bei dieser zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	60,190	59,59
H^{27}	5,897	5,89
N	3,016	3,09
O^{18}	30,897	31,43.

wonach dafür die Formel $C^{34}H^{27}NO^{19}$ und das Atomgewicht zu 6062 berechnet wurde. Dieses Resultat weicht sehr von der Formel ab, die F. Döbereiner vor mehreren Jahren aus der Analyse dieses Körpers ableitete, nämlich $C^{68}H^{44}N^{2}O^{21}$.

Wackenroder hat in einer Nachschrift zu dieser Abhandlung bemerkt, dass er in Gemeinschaft mit Ludwig einige Versuche mit dem salzsauren Salze dieses Körpers ausgeführt habe. Dieses salzsaure Salz wurde dadurch erhalten, dass man eine mittelstarke Salzsäure eine Zeit lang mit einem grossen Ueberschusse von Corydalin digerirte. Es bildet sich dann eine grüne harzähnliche Masse, welche sie für ein basisches Salz hielten, und eine dunkle gelbgrüne Lösung, welche sauer reagirte und welche nach der Behandlung mit Thierkohle und Filtriren beim Verdunsten das salzsaure Corydalin gab. Dieses Salz bildet büschelförmig vereinigte gelbgrüne Krystalle, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Es schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und aus der Lösung in Wasser wird das Corydalin sowohl durch Ammoniak als auch durch Natron niedergeschlagen, aber ein Ueberschuss von Natron löst es wieder auf. Bei + 100° verliert das Salz 12,5 Procent an Gewicht und zwischen + 145° und + 170° noch ein Mal 3,017 Procent. Wackenroder versucht zwar, auf den Grund dieses Atomgewichts für das Corydalin die Formel $C^{50}H^{30}NO^{20}$ aufzustellen, wonach das Atomgewicht = 6344 sein

würde, aber da hieraus dennoch folgen würde, dass nur ½ Aequivalent Stickstoff in die salzsaure Verbindung, wenn man sie als ein Corydalinchlorammonium betrachtet, eingiuge, so halte ich es für am besten, auf dieses noch unreine Präparat keine theoretische Speculationen anzuwenden, während das einzige Resultat, welches daraus gezogen werden kann, mir doch nur darin zu bestehen scheint, dass das bis jetzt am reinsten dargestellte Corydalin einen elektronegativen Bestandtheil enthält, welcher einen Theil des Basischen gesättigt hat und dadurch für das Ganze ein abnormes Verhalten herbeiführt.

Thein.

In Bezug auf die Angabe von Payen [1]), dass die Formel des Caffeins = $C^{16}H^{10}N^{4}O^{3}$ sei, hat Nicholson [2]) diesen Körper analysirt. Er hat sowohl den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin, als auch den Gehalt an Platin in dem Caffeinammonium-Platinchlorid bestimmt, woraus auf das Deutlichste folgt, dass die nach den Analysen von Stenhouse für diese Pflanzenbase aufgestellte Formel = NH^{3} + $C^{16}H^{7}N^{3}O^{4}$ vollkommen richtig ist. Da Caffein und Thein aller Wahrscheinlichkeit nach einerlei Körper sind, so will ich in dem Folgenden die Bezeichnung Thein, anstatt Caffein, anwenden und zugleich den Paarling darin = $C^{16}H^{7}N^{3}O^{4}$ mit *thn* ausdrücken, indem ich jedoch daran erinnere, dass Nicholson sein Thein aus Caffeebohnen dargestellt hat.

Salpetersaures Silberoxyd-Theinammoniak, $Ag\ddot{\ddot{N}}$ + *thn*Ak, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Thein in Wasser oder Alkohol mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Sind die

1) Berzelius' Jahresb. 1848, S. 339.
2) Philosophic. Magaz. XXXI, 115.

Lösungen concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in weissen krystallinischen Klumpen ab. Das Salz wird nicht durch Wasser zersetzt, und es kann daher durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Im trocknen Zustande schwärzt es sich nicht im Lichte. Von kaltem Wasser und Alkohol wird es schwieriger aufgelöst, als wenn die Lösungsmittel warm sind. Die Verbindung ist auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Silber untersucht worden.

Quecksilberchlorid-Theinammoniak, $2HgCl + thnAk$, bildet sich, wenn die Lösung von Thein in Wasser oder Alkohol mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermischt wird. Das Gemisch bleibt anfangs klar, aber nach einigen Augenblicken erstarrt es zu einer Masse von kleinen weissen Krystallen, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das Salz ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Oxalsäure, und es scheint mit den letzten beiden Säuren eine krystallinische Verbindung eingehen zu können. Es ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber analysirt worden.

Theinammonium-Goldchlorid, $thnAmCl + AuCl^3$, entsteht, wenn man eine Lösung von Thein in Salzsäure mit einem Ueberschuss von Goldchlorid versetzt. Sind die Lösungen concentrirt, so setzt sich die Verbindung sehr bald in Gestalt einer schön citronengelben Krystallmasse ab. Nach einigen Auswaschungen mit Wasser wird das Salz mit Alkohol umkrystallisirt, wobei es dann in langen, orangegelben Nadeln anschiesst. Wird die Lösung in Wasser gekocht, so scheidet sich daraus ein gelber flockiger Körper ab, welcher in Wasser und in Alkohol unlöslich ist, sich aber in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Das trockne

Salz verändert sich nicht im Lichte, und es kann ohne Zersetzung bis zu + 100° erhitzt werden.

Ausser diesen angeführten und analysirten Theinverbindungen hat Nicholson die Beobachtung gemacht, dass wenn man die Lösung des Theins in Alkohol zu einer warmen Lösung von Cyanquecksilber setzt, beim Erkalten ein Doppelsalz in Krystallen abgeschieden wird. Setzt man eine Lösung von Thein in Salzsäure zu einer Lösung von Chlorpalladium, so erhält man einen schönen braunen Niederschlag, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit eine andere Verbindung in Gestalt von gelben Schuppen ab. Das Thein gibt keinen Niederschlag mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür, essigsaurem Bleioxyd, und schwefelsaurem Quecksilberoxydul.

Rochleder[1]) hat einige Beobachtungen an dem aus Caffeebohnen bereiteten Theins mitgetheilt, welche im hohen Grade eine genauere Erforschung wünschenswerth machen. Wird das Thein mit einem höheren Schwefelammonium gekocht, so reagirt die Flüssigkeit nachher mit Eisenchlorid auf Schwefelcyan. Wird ferner das Thein mit Natronkalk bis zu + 180° erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und Kohlensäure, unter gleichzeitiger Bildung von Cyannatrium. Nach diesen Verhältnissen, glaubt Rochleder, dass sich ein Theil des Kohlenstoffs im Thein in Gestalt von Cyan befinde. Piperin, Morphin, Chinin und Cinchonin bilden bei derselben Behandlung kein Cyannatrium

Wird Theinammonium-Platinchlorid mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so krystallisirt aus der erhal-

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 201.

tenen Flüssigkeit beim Erkalten ein neues Platindoppelsalz in glänzenden sechsseitigen Tafeln aus.

Kocht man Thein mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so erhält man aus der dann vorsichtig verdunsteten Flüssigkeit einen Körper, welcher entweder Alloxan oder eine demselben sehr ähnliche Substanz ist.

Theobromin. Glasson[1]) hat unter Will's Leitung das Theobromin untersucht. Da das Theobromin, womit er seine Versuche anstellte, nicht vollkommen rein war, so reinigte er es dadurch, dass er die krystallisirte Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure durch verdünntes Ammoniak ausfällte. Dann zeigte es sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	47,13	46,67
H^{8}	4,60	4,44
N^{4}	31,27	31,11
O^{4}	17,00	17,78,

entsprechend der Formel $NH^3 + C^{14}H^5N^3O^4$, und einem Atomgewicht = 2250. Diese Zusammensetzungsformel, welche durch Analyse mehrerer Theobrominsalze controlirt worden ist, unterscheidet sich bedeutend von der, welche wir bisher als den Ausdruck für das Theobromin ansahen, und welche = $NH^3 + C^9H^2N^2O^2$ war.

Theobromin-Chlorammonium, *thb*AmCl, wird erhalten, wenn man das Theobromin in Chlorwasserstoffsäure auflöst, worauf es aus der Lösung in Krystallen anschiesst. Durch Wasser wird dieses Salz so zersetzt, dass sich ein basisches Salz abscheidet. Bei + 100° gibt es alles Chlor als Chlorwasserstoffsäure ab. Die Quantität des Chlors ist in dem Salze

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 335.

bestimmt worden, nachdem es vorher über Schwefelsäure und kaustischem Kalk getrocknet worden war.

Theobrominammonium-Platinchlorid, *thb*AmCl + $PtCl^2$ + $4\dot{H}$, bildet sich, wenn man die Lösung von Theobromin in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Es schiesst dann aus der Flüssigkeit in schönen monoklinometrischen Prismen an. Das Salz verwittert in der Luft und verliert bei + 100° alles Krystallwasser. Bei der Analyse wurden die Quantitäten von Platin und von Krystallwasser bestimmt.

Salpetersaures Theobrominammoniumoxyd, thb$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, schiesst allmälig in geschobenen rhombischen Prismen an, wenn man eine Lösung von Theobromin in schwach warmer Salpetersäure ruhig stehen lässt. Dieses Salz wird durch Wasser zersetzt, und es verliert bei + 100° alle Salpetersäure. Der Gehalt an Salpetersäure ist durch Behandeln dieses Salzes mit kohlensaurem Baryt bestimmt.

Salpetersaures Silberoxyd-Theobrominammoniak, $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ + *thb*Ak, wird in Gestalt von silberweissen, glänzenden Nadeln erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Theobrominammoniumoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und es kann als Reactionsmittel für Theobromin angewandt werden. Es ist vollständig analysirt worden.

Bei der Behandlung des Theobromins mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure hat Glasson sehr interessante Erscheinungen bemerkt. Es wird dadurch unter Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt. Das Bleisuperoxyd muss jedoch sehr vorsichtig zugesetzt werden, weil, wenn es im Ueberschuss hinzukommt, oder wenn man es längere Zeit in der Wärme dar-

auf einwirken lässt, der neu gebildete Körper wieder zersetzt wird, und man beobachtet dann nicht die Phänomene, welche sogleich angeführt werden sollen.

Nach beendigter Reaction ist die von dem schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit farblos, klar und schwach sauer. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sie Ammoniak. Leitet man Schwefelwasserstoff hinein, so schlägt sich Schwefel nieder. Sie färbt die Haupt purpurroth. Beim Behandeln mit kaustischer Talkerde färbt sie sich indigoblau, und ein Ueberschuss an Talkerde nimmt die Farbe wieder weg, aber diese kann durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure wieder hergestellt werden. Verdunstet man die mit überschüssiger Talkerde versetzte Flüssigkeit bis zur Trockne, so entwickelt sie Ammoniak, indem sie eine rothe Farbe annimmt, und mit siedendem Alkohol kann darauf ein Körper ausgezogen werden, welcher daraus in rhombischen Prismen anschiesst. Diese Krystalle sind farblos, schwach sauer, leicht löslich in Alkohol, und sie gehen weder mit Platinchlorid noch mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid eine Verbindung ein. Genauer ist dieser Körper nicht untersucht worden, aber Glasson weist auf die grosse Uebereinstimmung hin, welche diese Reactionen mit denen des Alloxans haben.

Harmin.

Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen zur Erforschung der Bestandtheile in den Säuren von Peganum Harmala fortgesetzt, und er hat zunächst die Eigenschaften der zweiten Base Harmin genauer bestimmt, welches früher Leukoharmin genannt wurde,

---

1) Bullet. physico-mathematique de l'acad. des Sciances de St. Petersburg. 11 Juni 1847. Daraus im Journal für pract. Chemie XLII, 275.

und welches neben Harmalin in dem Samen fertig gebildet enthalten ist. Wiewohl die Bereitungsweise desselben aus dem Samen, so wie auch die Bildung von saurem chromsaurem Harmalinammoniumoxyd schon früher angegeben worden sind[1]) so will ich hier doch gewisse Verhältnisse darüber mittheilen.

Erhitzt man saures chromsaures Harmalinammoniumoxyd in einem Glaskolben über + 120 so findet zwischen den Bestandtheilen eine so gewaltsame Reaction statt, dass sich ein Theil des dabei gebildeten Harmins verflüchtigt, während jedoch der grössere Theil davon auf dem Boden des Kolbens unter einer porösen und dunklen Masse zurückbleibt. Die Masse muss, so lange sie noch warm ist, gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie Neigung hat sich zu entzünden. Die Bildung des Harmins gründet sich darauf, dass ein Theil des Wasserstoffs in dem Harmalin auf Kosten der Chromsäure oxydirt wird, indem diese sich zu Chromoxyd reducirt. Durch Alkohol oder durch schwache und lauwarme Chlorwasserstoffsäure zieht man das Harmin aus dem Kolben aus, und durch Verdunsten der Alkohollösung oder durch Fällen der Lösung in Salzsäure mit Kali oder mit Ammoniak erhält man dann das Harmin. Auf diese Weise bekommt man jedoch nicht mehr als ungefähr 25 Procent Harmin von dem angewandten chromsauren Salze und ungefähr 65 Procent als Rückstand, wonach es also scheint, dass sich auch noch andere Producte bilden, unter denen sich, wie Fritzsche angibt, keine gasförmige befinden sollen.

In reichlicherer Menge erhält man aber das Harmin, wenn man salpetersaures Harmalinammoniumoxyd

---

1) Berzelius' Jahresbericht, 1846, S. 531.

in einem Kolben mit gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol übergiesst und das Gemische so lange erwärmt, als man noch einen Geruch nach Aether bemerkt, worauf aus der Flüssigkeit beim Erkalten Harminchlorammonium in feinen Nadeln anschiesst, welche von der braungelben Flüssigkeit abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure, worin dieses Salz nur im geringen Grade auflöslich ist, gewaschen werden. Diese Krystalle löst man dann wieder in Wasser auf, wobei ein harzartiger Körper ungelöst bleibt, der abgeschieden wird, und dann schlägt man das Harmin aus der Lösung durch Kali oder Ammoniak nieder. Um es nun von Harmalin zu reinigen, übergiesst man das erhaltene Harmin mit Alkohol, setzt unter Erwärmen allmälig Salzsäure oder Essigsäure hinzu, digerirt die Lösung nahe bei ihrem Siedepunkte mit Thierkohle, und vermischt die dann wieder abfiltrirte Flüssigkeit unter stetem Umrühren mit Ammoniak, wodurch das Harmin sogleich niedergeschlagen wird, während das Harmalin noch längere Zeit aufgelöst bleibt. Beim langsamen Erkalten schiesst das Harmin in farblosen Krystallen an, welche mehrere Linien lang sind. Diese Krystalle sind spröde, glänzend, brechen stark das Licht, und ihre Form ist ein vierseitiges, rhombisches Prisma, dessen scharfe Seitenkanten mit schief stehenden Endflächen versehen sind. In Betreff der Löslichkeit des Harmins in Wasser verhält sich das Harmin wie das Harmalin, so dass es wegen seiner Löslichkeit darin nicht vollständig durch Ammoniak ausgefällt werden kann. Das Harmin selbst ist geschmacklos, aber die Salze desselben schmecken bitter. Wird es aus seinen Lösungen durch Ammoniak niedergeschlagen, so scheidet es sich in Gestalt von Oeltropfen ab, welche dann allmälig in Krystalle über-

gehen. Von Alkohol wird es weniger leicht, wie das Harmalin aufgelöst, und in Aether löst es sich wenig auf. Von siedendem Petroleum wird es nur unbedeutend aufgelöst, aber dagegen ist es ziemlich auflöslich in Citronenöl, Terpenthinöl und Baumöl. Beim Kochen mit Ammoniaksalzen treibt es aus diesen das Ammoniak aus, gleichwie dieses auch durch Harmalin geschieht, aber nicht so kräftig, wie dieses. Im reinen Zustande sind die Salze davon farblos, aber gewöhnlich nehmen sie eine gelbe Farbe an, und in verdünntem Zustande zeigen insbesondere die Alkohollösungen davon im reflectirten Lichte eine bläuliche Farbe. Nach einem Mittel von mehreren Analysen ist die Zusammensetzung desselben:

	Gefunden	Berechnet
C^{27}	74,16	74,346
H^{12}	5,55	5,489
N^{2}	13,02	12,834
O^{2}	7,27	7,331.

Die rationelle Formel dafür wird also $= NH^3 + C^{27}H^9NO^2$, und sie unterscheidet sich demnach von der von Harmalin nur um 2H. Das berechnete Atomgewicht ist $= 2728{,}12$. In den Formeln werde ich das Harmin, welches richtig Harminammoniak genannt werden muss, mit *hrm*Ak bezeichnen.

Harminchlorammonium, *hrm*AmCl + $4\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Harmin in verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung dann mit einem grösseren Ueberschuss von Salzsäure vermischt, wodurch das Salz fast vollständig in Gestalt von nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen wird. Das auf diese Weise bereitete Salz ist gelb, und bei + 100° geht das Krystallwasser daraus weg. Durch Krystallisiren mit starkem Alkohol wird es ebenfalls wasserfrei und

farblos erhalten, wiewohl es daraus auch in Nadeln anschiesst. Bei dem Verdunsten der Lösung in Alkohol zieht es jedoch leicht Feuchtigkeit an, wenn diese nicht davon abgehalten wird, das Salz ist sowohl auf den Gehalt an Wasser als auch im wasserfreien Zustande auf den Gehalt an Chlor analysirt worden.

*Harminammonium-Platinchlorid, hrm*AmCl + PtCl². Setzt man eine schwach saure Lösung von Platinchlorid zu einer ebenfalls schwach sauren Lösung von Harmin in Salzsäure, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der aber in der Flüssigkeit beim Erwärmen krystallinisch wird. Nach einer Mittelzahl von mehreren Analysen ist er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{27}	37,90	38,250
H^{15}	3,17	3,060
N^2	—	6,603
O^2	—	3,772
Cl^3	—	25,079
Pt	23,25	23,236.

Quecksilberchlorid gibt mit *Harminchlorammonium* ein schwer lösliches Doppelsalz, welches in der Kälte flockig niederfällt, aber in der Wärme krystallinisch wird.

Harminbromammonium und *Harminjodammonium* sind der entsprechenden Chlorverbindung ähnlich.

Harmincyanammonium scheint nicht für sich zu existiren. Es bildet jedoch mit Eisencyanür ein Doppelsalz, welches hellgelb und krystallinisch ist, wenn es sich aus einer lauwarmen Lösung abscheidet, aber orangefarben und anders krystallisirt, wenn es aus einer siedenden Lösung gefällt wird. Das Doppelsalz mit Eisencyanid schlägt sich schmutzig gelb und flockig nieder, aber es wird durch fortgesetztes Sieden mit der Flüssigkeit ziegelroth und krystallinisch.

Harminrhodanammonium scheidet sich in schneeweissen, höchst feinen Krystallen ab. Es ist höchst schwer löslich in kaltem, aber etwas löslicher in warmem Wasser.

Schwefelsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz*, $hrm\dot{A}m\ddot{S} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von Harmin behandelt und die gebildete Lösung verdunstet, wobei es sich in feinen Nadeln absetzt. Einmal auskrystallisirt erfordert es eine bedeutende Quantität Wasser, um aufgelöst zu werden. Aus Alkohol krystallisirt es in grösseren Krystallen. Das Krystallwasser geht bei + 100° daraus weg. Das Salz ist auf seinen Gehalt an Schwefelsäure und an Wasser analysirt worden. Das *saure Salz*, $hrm\dot{A}m\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, scheidet sich ebenfalls in feinen Krystallen ab, wenn man eine im Sieden bereitete Lösung von Harmin in Alkohol mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und dann erkalten lässt. Das Salz ist nur auf seinen Gehalt an Schwefelsäure analysirt worden.

Salpetersaures Harminammoniumoxyd schiesst leicht in Nadeln an. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer löslich in einem Wasser, welches freie Salpetersäure enthält, worin es die Harmalin-Verbindung übertrifft, so dass man in einem gewissen Fall die Salpetersäure anwenden kann, um Harmin von Harmalin zu trennen.

Kohlensaures Harminammoniumoxyd hat Fritzsche nicht darstellen können.

Oxalsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von dem sauren Salze so lange mit Harmin versetzt, bis ein krystallinischer Niederschlag anfängt sich ab-

zusetzen. Das Salz ist übrigens nicht weiter untersucht worden. Das *saure Salz*, $hrm\dot{A}m\ddot{\overline{C}} + \dot{\overline{H}}\ddot{\overline{C}} + 2\dot{\overline{H}}$, scheidet sich in feinen Krystallen ab, wenn man die Lösung, woraus sich das neutrale Salz abgesetzt hat, verdunstet. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Das Krystallwasser geht bei + 100° daraus weg. Das Salz ist auf seinen Gehalt an Wasser, Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden.

Acetylsaures Harminammoniumoxyd wird in krystallisirtem Zustande und beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung erhalten. In der Wärme scheint die Säure ganz und gar davon wegzugehen, mit Zurücklassung von Harmin.

Chromsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* hat Fritzsche nicht darstellen können. Gewisse Erscheinungen scheinen jedoch auf die Existenz desselben hinzudeuten, wiewohl es sich bald zersetzt in freies Harmin und in das *saure Salz* = $hrm\dot{A}m\dddot{Cr}^2$. Dieses saure Salz schlägt sich bei der Bereitung zuerst in öläbnlichen Tropfen nieder, welche nachher ein krystallinisches Aussehen annehmen. In kaltem Wasser ist es höchst schwer löslich, aber von warmem Wasser wird es in grösserer Menge aufgelöst. Von nicht gar zu starkem Alkohol wird es unzersetzt aufgelöst. Beim Erhitzen wird es zersetzt in frei werdendes Harmin und in eine neue Pflanzenbase. Das Salz ist analysirt worden, sowohl durch Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chrom, als auch durch Bestimmung der Quantität von dem sauren Salze, welche aus einem bestimmten Gewicht Harminchlorammonium erhalten wird.

Hydrocyanharmalin.

In Berzelius' Jahresberichte XXVII, S. 347, wurde angeführt, dass Fritzsche bei der Darstel-

lung von Harmalincyanammonium gefunden zu haben glaubte, dass diese Verbindung vielmehr die Rolle einer Basis spiele, wie die eines Salzes, weil sie bei der Behandlung mit Salzsäure ein eigenthümliches krystallinisches Salz gab. Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen darüber fortgesetzt und dadurch in der That die Analogie dieser Verbindung mit Pflanzenbasen dargelegt. Die neue Pflanzenbase nennt er *Hydrocyanharmalin*.

Am schönsten wird diese neue Base erhalten, wenn man Harmalin in mit Cyanwasserstoffsäure imprägnirten Alkohol bis zur Sättigung im Sieden auflöst, die Lösung warm filtrirt und dann erkalten lässt, wobei sie sich dann in Gestalt von kleinen rhombischen Tafeln abscheidet. Sie bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Harmalin in Essigsäure mit Cyanwasserstoffsäure versetzt, worauf sie sich dann nach einiger Zeit daraus in krystallinischer Form absetzt, wiewohl dabei nur eine geringe Ausbeute erhalten wird. Fällt man eine Lösung von einem Harmalinsalz mit Cyankalium, so bekommt man einen unkrystallisirten Niederschlag, welcher beim Trocknen in der Luft fortwährend nach Cyanwasserstoff riecht, während Harmalin wieder gebildet wird. Aber der Cyanwasserstoff kann darin stärker gebunden werden, wenn man den Niederschlag noch feucht mit Alkohol übergiesst und damit erhitzt, wo er sich dann auflöst und beim Erkalten krystallinisch wieder absetzt. Da das Hydrocyanharmalin in der Kälte und in kurzer Zeit nicht von Essigsäure angegriffen wird, so kann man diese Säure anwenden, um die neue Base von eingemengtem Harmalin zu reinigen.

1) Bullet. de la Classe physico-mathem. de l'Acad. des scienc. de St. Petersbourg 15 Oct. 1847.

Im krystallisirten Zustande erleidet das Hydrocyanharmalin keine Veränderung in der Luft oder wenn man es im getrockneten Zustande einer Temperatur von + 100° aussetzt. Aber bei + 180° ist aller Cyanwasserstoff daraus weggegangen mit Zurücklassung von Harmalin. Durch kaltes Wasser verändert es sich nicht, aber durch siedendes Wasser und siedenden Alkohol wird es allmälig zersetzt unter Abgabe von Cyanwasserstoff. Die Zusammensetzung desselben ist sowohl durch Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch durch Bestimmung des Verlusts an Cyanwasserstoff beim Erhitzen einer bestimmten Quantität in einem Bade von Chlorzink erforscht worden. Die Resultate sind:

	Gefunden	Berechnet
C^{29}	69,89	70,481
H^{15}	6,49	6,057
N^{3}	—	16,991
O^{2}	—	6,471.

	Gefunden	Berechnet
1 Atom Harmalin	89,04	89,072
1 Atom Cyanwasserstoff	10,96	10,928.

Das Atomgewicht des Hydrocyanharmalins ist also nach Fritzsche = 3090,86, und die rationelle Zusammensetzung, welche = $C^{27}H^{11}NO^{2} + CNH + NH^{3}$ zu sein scheint, und welche wir mit *hcyhml*Ak bezeichnen wollen, veranlasst den streng wissenschaftlichen Namen *Hydrocyanharmalin-Ammoniak* dafür. Das schwache Streben des Cyanwasserstoffs mit Ammoniak zu Cyanammonium in Verbindung zu treten, welches wahrscheinlich durch die Verwandtschaft des Paarlings zum Ammoniak überwunden wird, scheint, gleichwie auch das Weggehen von Cyanwasserstoff beim stärkeren Erhitzen, dafür zu sprechen, dass der



Cyanwasserstoff hier mit dem Paarling des Harmalins gepaart ist. Die Existenz dieser neuen Base und die Eigenschaften derselben liefern daher einen wichtigen Beitrag für die Theorie, welche die Zusammensetzung der organischen Körper durch Paarungs-Verhältnisse aufklärt.

Die Hydrocyanharmalinsalze haben einen noch geringeren Bestand als die Base selbst im freien Zustande und sie zerfallen leicht in Harmalinsalze und in frei werdenden Cyanwasserstoff. Diese Verwandlung findet jedoch leichter bei Mitwirkung von Wasser und besonders in verdünnten Lösungen statt. Beim Aufbewahren der ganz trocknen Salze geschieht inzwischen diese Zersetzung ebenfalls, wobei die vorhin immer weissen Salze in gelbgefärbte übergehen. Die Salze werden dadurch bereitet, dass man die Base in der Säure auflöst, deren Salz bereitet werden soll. Sie können nicht dadurch dargestellt werden, dass man ein Harmalinsalz mit Cyanwasserstoff behandelt, indem dieser vollständig von dem Salz wieder entweicht, ohne eine Verbindung mit dem Harmalin einzugehen.

Hydrocyanharmalin-Chlorammonium, *hcyhml*AmCl, setzt sich in farblosen und mit Secundärflächen versehenen Rhombenoctaedern ab, wenn man fein zertheiltes Hydrocyanharmalin mit einer hinreichenden Quantität von Wasser oder Alkohol und von Salzsäure behandelt, wobei sich die Base im Anfange auflöst, aber dann bald als ein Salz wieder auskrystallisirt. Dieses Salz ist auf die Weise analysirt worden, dass es zunächst gekocht wurde, wobei es sich sersetzt. Der sich dabei entwickelnde Cyanwasserstoff wurde in eine kalte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, wobei sich Cyansilber niederschlug. Aus

dem Rückstande wurde Harmalin mit Ammoniak und darauf durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. Auf diese Weise wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
1 Atom Harmalin		77,625
1 Aequivalent Cyanwasserstoff	9,51	9,524
1 Aequivalent Chlorwasserstoff	12,86	12,851.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd. Sehr concentrirte Schwefelsäure löst die Base ohne Zersetzung mit gelber Farbe auf und aus der Lösung setzt sich dann das farblose Salz ab, in dem Maasse, wie sie Wasser allmälig anzieht. Eine verdünntere Säure verwandelt die Base in ein Salz, wobei jene ihre Farbe behält, und löst man die sehr fein zertheilte Base in sehr verdünnter Säure auf, so bekommt man eine klare und farblose Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz allmälig in kleinen Krystallen absetzt, welche von dem Harmalinsalze vollkommen verschieden sind.

Salpetersaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd scheidet sich ab, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, anfangs in Gestalt von Oeltropfen, welche nach einiger Zeit ein krystallinisches Aussehen annehmen. Fritzsche hat weder dieses Salz noch irgend ein anderes Sauerstoffsalz analysirt.

Ungeachtet das Hydrocyanharmalin einen nur geringen Bestand hat, so zerfällt es doch nicht in Cyanwasserstoff und in Harmalin, wenn man es mit starken Oxydationsmitteln behandelt, sondern es scheinen diese auf die Base, als ein Ganzes für sich betrachtet, einzuwirken. Erhitzt man ein Gemisch von Hydrocyanharmalin mit vieler Salpetersäure bis zum Sieden, so löst sich der grössere Theil von der Base

auf, und unter Entwickelung von salpetriger Säure färbt sich die Flüssigkeit schön purpurroth. Wird sie siedend heiss filtrirt, so setzt sich beim Erkalten ein schön rother, pulverförmiger, unkrystallisirter Körper daraus ab, von dem sich beim Verdünnen mit Wasser oder durch unvollständiges Sättigen mit Ammoniak noch mehr daraus abscheidet. Ein Ueberschuss von Ammoniak dagegen schlägt daraus einen schön grünen Körper nieder. Der rothe Körper hat wenig Bestand. Von Alkohol wird er zwar sehr leicht mit Purpurfarbe aufgelöst, aber die Lösung färbt sich bald nachher schmutzig gelb. Aether färbt sich nicht damit roth, aber er löst doch etwas davon auf. Wird die salpetrigsaure Flüssigkeit, woraus Wasser nichts mehr niederschlägt, verdunstet, so bekommt man einen harzartigen Körper. Wendet man Alkohol bei der Behandlung des Hydrocyanharmalins mit Salpetersäure an, so werden andere Producte erhalten. Beim Behandeln des Hydrocyanharmalins mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird ein harzähnliches Product erhalten. Hieraus geht hervor, dass die Metamorphosen des Hydrocyanharmalins wahrscheinlich in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessante Phänomene herausstellen wird.

Nikotin.

In Berzelius' Jahresbericht XXVII, S. 359, sind einige summarische Versuche von Schlössing über das Nikotin angeführt worden. Er [1] hat nun die Ergebnisse seiner Untersuchungen specieller mitgetheilt. Nachdem Schlössing gezeigt hatte, dass in die Formel des Nikotins weniger Wasserstoff eingehe, als aus der Analyse von Ortigosa folgt, so ist er der Ansicht, dass die Formel nicht = $C^{10}H^{7}N$, sondern dass sie zwei Mal so gross oder $C^{20}H^{14}N^{2}$ werden

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 230.

müsse. Diese Ansicht, welche unsere Betrachtungsweise der Natur des Paarlings im Nikotin-Ammoniak ganz und gar verändert, indem das letztere dann die Formel $NH^3 + C^{20}H^{11}N$ bekommen würde, scheint Schlössing hauptsächlich bei der Analyse des schwefelsauren Salzes bekommen zu haben, welches einen doppelt so grossen Gehalt an Basis herausstellte, wie es nach der älteren Formel enthalten müsste. Inzwischen widerstreitet diese Annahme der Analyse des Nikotinammonium-Platinchlorids, welche Ortigosa und Barral ausgeführt haben, indem man dadurch gezwungen werden würde, für dieses Salz die für solche Verbindungen etwas abnorme Zusammensetzung von 1 Atom Nikotinchlorammonium mit 2 Atomen Platinchlorid anzunehmen.

Barral[1]) hat nun von Neuem diesen Gegenstand bearbeitet und er hat dadurch gezeigt, dass wenn seine früheren Analysen nach richtigeren Atomgewichten für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet werden, die gefundene procentische Zusammensetzung des Nikotins vollkommen mit der Formel $C^{10}H^7N$ oder mit einem Multiplum davon übereinstimmt. Um nun zu einer Ansicht von der Atomen-Anzahl der Bestandtheile im Nikotin zu gelangen, so glaubte Barral das specif. Gewicht desselben in Gasform bestimmen zu müssen, und da er bei zwei Versuchen die Zahlen 5,63 und 5,607 bekam, welche Zahlen zwei Volumen nach der Formel $C^{10}H^7N$ aber vier Volumen nach der Formel $C^{20}H^{14}N^2$ repräsentiren, so hat er, auf Grund dass das Ammoniakgas vier einfache Gas-Volumen repräsentirt und das specif. Gewicht des Anilingases (mit Zugrundelegung der Formel $C^{12}H^7N$ für das Anilin) ebenfalls vier Volumen Gas ausweist, sich

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 345.

für berechtigt gehalten anzunehmen, dass auch bei dem Nikotin eine analoge Condensation stattfinde, und dass also dasselbe mit der Formel $C^{20}H^{14}N^{2}$ repräsentirt werden müsse, welche Formel wir in NH^{3} + $C^{20}H^{11}N$ umsetzen wollen.

Ausserdem hat Barral gewisse, früher nicht bemerkte Eigenschaften des Nikotins beobachtet. Das specif. Gewicht ist = 1,033 bei + 4°, = 1,027 bei + 15°, = 1,018 bei + 30°, = 1,0006 bei + 50°, = 0,9424 bei + 101°,5. Das Nikotin löst nicht Phosphor auf, aber 10,6 Procent von seinem Gewicht Schwefel bei + 100°, der jedoch beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. In feuchter Luft nimmt es seine 1¾fache Gewichtsmenge Wasser auf, was jedoch in trockner Luft davon weggeht. Wasserhaltiges Nikotin erstarrt beim Abkühlen, was jedoch nicht mit dem wasserfreien stattfindet. Chlor wirkt auf Nikotin so heftig ein, dass dabei ein Feuer-Phänomen auftreten kann. Dabei werden Salzsäure und eine blutrothe Flüssigkeit gebildet, welche letztere im Sonnenlichte farblos wird und welche in einer Temperatur unter + 8° in Nadeln anschiesst. Behandelt man das Product mit Wasser, so zersetzt es sich, und man erhält einen weissen Niederschlag, welcher in Alkohol aufgelöst und bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt erhalten werden kann.

Anilin.

Barral[1]) hat das specifische Gewicht des Gases von Anilin bestimmt, und er hat es = 3,21 gefunden, woraus folgt, dass wenn das Anilin durch die Formel $C^{12}H^{7}N$ repräsentirt wird, dieses specifische Gewicht 4 Volumen Gas entspricht.

Neue Basen gebildet auf Kosten von Anilin.

Hoffmann[2]) hat die Einwirkung des Cyans und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 348.
2) L'Institut, 1 Dec. 1847, S. 386.

Chlorcyans auf Anilin untersucht. Er hat gefunden, dass bei der Einwirkung des Cyans darauf viele Producte gebildet werden, von denen jedoch das hauptsächlichste ein krystallirender Körper mit basischen Eigenschaften ist, welcher eine nach der Formel $C^{14}H^{7}N^{2}$ entsprechende Zusammensetzung hat, und welchen Hoffmann als eine Verbindung von Anilin und Cyan betrachtet. Etwas Genaueres ist über diesen Körper noch nicht mitgetheilt worden, aber mir will es scheinen, dass hierbei wohl nicht die Bildung einer Verbindung angenommen werden kann, sondern dass ein selbständiger oder auf andere Weise gepaarter Körper dabei entstanden ist. — Cumidin und mehrere andere Basen sollen analoge Verbindungen bilden.

Melanilin. Bei der Behandlung des Anilins mit Chlorcyan entsteht eine harzähnliche Masse, welche von der Chlorverbindung einer Base ausgemacht wird, deren Zusammensetzung $= C^{26}H^{13}N^{3}$ ist. Dieser Körper, welchen Hoffmann provisorisch *Melaniline* nennt, besteht aus 1 Atom Anilin, gepaart mit 1 Atom von $C^{14}H^{6}N^{2}$. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Melanilin unter Entwickelung einer Säure. Nitronilanin (Nitranilin), Cumidin u. s. w. bilden analoge Producte.

Wird Cyanilin in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so geht ein ganz eigenthümlich riechender Körper weg und darauf findet sich Ammoniak in der Lösung. Jener riechende Körper bildet sich jedoch nur in geringer Menge. Hoffmann stellt sich vor, dass er das Radical des Anilins sei, gepaart mit Cyan. Aber er ist noch nicht genauer untersucht worden.

Vielleicht dürfte ich Gelegenheit haben, in dem nächsten Jahresberichte auf diese im hohen Grade interessante Untersuchung von Hoffmann wieder

zurückzukommen, indem darüber bis jetzt noch nicht mehr bekannt gemacht worden ist, als was ich hier mitgetheilt habe.

Leukolin.

In einer Abhandlung über die Pflanzenbasen hat Laurent [1]) eine Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff mitgetheilt, welche Gerhardt mit dem Leukolinammonium-Platinchlorid gemacht hat. Diese Bestimmung hat 32,3 Procent Kohlenstoff und 2,55 Procent Wasserstoff gegeben. Ungeachtet dieselbe auf das Genaueste mit der übereinstimmt, welche Hoffmann gemacht hat, und welche 2,58 Proc. Wasserstoff gegeben hat, und wiewohl auch dieses Salz, angenommen, dass die Zusammensetzung des Leukolins mit der Formel $C^{18}H^{8}N$ ausgedrückt wird, einen Wasserstoffgehalt von 2,66 Proc. voraussetzt, so hat doch Laurent der jetzt von Gerhardt für diese Base vorgeschlagenen Formel = $C^{18}H^{7}N$ den Vorzug gegeben. Diese Formel setzt in dem Platindoppelsalz einen Gehalt von 2,38 Proc. Wasserstoff voraus und also auch eine weit grössere Abweichung von der gefundenen Zahl. Der Grund davon besteht nur darin, dass man bei Analysen einen Ueberschuss an Wasserstoff zu bekommen pflegt. Als jedoch Laurent versuchte, aus seinem Leukolin das oben angeführte Platindoppelsalz darzustellen, so fand er, dass es sich unter einem Mikroscope als aus zwei Salzen bestehend zeigte, die mit einander gemengt waren. Darf man nun wohl aus der Analyse eines so beschaffenen Leukolins einen Schluss ziehen? Denn entweder ist hier das Leukolin nicht rein gewesen, oder das Platindoppelsalz eignet sich nicht, um bei der Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung zu Grunde gelegt zu werden.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 367.

Base in der Schiessbaumwolle.

Porret[1] hat angegeben, dass die Schiessbaumwolle eine eigenthümliche organische Base enthalten soll, welche er *Lignia* nennt. Er hat sie zwar noch nicht isolirt dargestellt, aber er gibt an, sich durch folgende Verhältnisse über die Existenz derselben Gewissheit verschafft zu haben: Wird Schiessbaumwolle bei ungefähr + 67° in Salpetersäure oder Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt sie sich mit allen ihren früheren Eigenschaften wieder daraus nieder. Ist die Temperatur bei der Lösung höher, so entwickeln sich dabei rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Sättigt man dann die Lösung in Salpetersäure mit einer concentrirten Lösung zuerst von neutralem und darauf von zweifach-kohlensaurem Kali, so scheidet sich, ausser auskrystallisirtem salpetersaurem Kali, ein grauweisses Pulver ab, welches Porret als das kohlensaure Salz der Base betrachtet. Verdunstet man dann die Lösung bis zur Trockne, so zieht Aether oder Alkohol etwas von der gefällten Base aus, während jedoch der grössere Theil davon ungelöst in dem salpetersaurem Kali zurückbleibt. Wird Untersalpetersäure zu der Lösung der Base in Wasser gesetzt, so schlägt sich untersalpetersaures Ligninoxyd nieder, was Porret als identisch mit der Schiessbaumwolle betrachtet. — So lange über diese vermuthete Base nichts Genaueres erforscht worden ist, halte ich es für am besten, sie noch als sehr problematisch zu betrachten.

Lophin.

Laurent[2] hat die Analyse des von ihm entdeckten Lophins wiederholt und dabei den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und er ist durch zwei Analysen zu folgenden Resultaten gekommen:

1) Philos. Magaz. XXX, 409.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 369.

	Gefunden		Berechnet
C^{46}	86,18	85,91	86,25
H^{16}	5,10	5,14	5,00
N^{2}	8,72	8,95	8,75.

Nach diesen Resultaten schlägt er nun für diese Base die Formel = $C^{46}H^{16}N^{2}$ vor, anstatt der früheren = $C^{46}H^{17}N^{2}$, welche 1 Doppelatom Wasserstoff mehr einschliesst und welche einen Gehalt von 5,281 Proc. Wasserstoff voraussetzt.

Pikryl, Kripin.

Bei dieser Gelegenheit hat Laurent auch die Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Pikryl wiederholt, eine Base, welche er vor einigen Jahren künstlich darstellte, und welche von Berzelius [1]) dann Kiprin genannt wurde. Nach den erhaltenen Resultaten verändert er seine frühere Formel = $C^{42}H^{14}NO^{4}$ jetzt in $C^{42}H^{15}NO^{4}$ um.

Phosphorhaltiges Alkali.

P. Thénard [2]) hat in der Kürze die Entdeckung eines Alkali's mitgetheilt, welches Phosphor enthält, ausser einigen anderen Verbindungen. Leitet man Chlormethyl über Phosphorcalcium in höherer Temperatur, so erhält man nach ihm 5 verschiedene, Phosphor-haltige, flüchtige Verbindungen, von denen zwei fest und drei flüssig sind. Von diesen drei flüssigen ist eine ein Alkali und eine andere eine selbst entzündliche Verbindung, deren Geruch etwas dem von Kakodyl ähnlich ist, und welche unter Mitwirkung von Säuren in die beiden anderen metamorphosirt wird. Das neue Alkali soll nach der Formel $C^{6}H^{9}P$ zusammengesetzt sein, das selbstentzündliche Product = $C^{4}H^{6}P$, und der Körper, worin das selbstentzündliche Product verwandelt wird, = $C^{2}H^{3}P^{2}$ sein.

---

1) Berzelius' Jahresbericht, 1846, S. 631.

2) Comptes rend. XXV, 892.

Die selbst entzündliche Verbindung bildet eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, ist unlöslich in Wasser und riecht im hohen Grade stechend. Sie kocht bei + 250°, entzündet sich leicht in der Luft, und verwandelt sich, wenn sie sich nur langsam mit Sauerstoff vereinigen kann, in einen schön krystallisirenden und sehr sauren Körper. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie sich zuerst in eine feste, krystallinische und sehr beständige Verbindung, welche jedoch, wenn mehr Chlorwasserstoff hinzukommt, in eine andere flüssige und wenig beständige Verbindung übergeht. Lässt man die Chlorwasserstoffsäure noch länger einwirken, so verwandelt sich dieser Körper in die Chlorwsssserstoff-Verbindung des Alkali's = C^6H^9P und in die Verbindung = $C^2H^3P^2$.

Behandelt man die so eben angeführte, beständigere Chlorwasserstoff-Verbindung bei 0° mit Wasser, so löst sie sich ohne Veränderung darin auf; aber wenn man dann die Temperatur etwas erhöht, so zersetzt sie sich mit dem Wasser, wobei eine neue Säure gebildet wird, dadurch, dass sich das Alkali oxydirt, während auch ein neu gebildetes Gas weggeht. Dieses Gas ist dadurch merkwürdig, dass es sich allmälig mit seinem gleichen Volum Sauerstoff verbinden kann und dabei eine sehr saure Flüssigkeit hervorbringt, als auch dadurch, dass es sein 1 bis 2 fache Volum Chlorwasserstoffgas aufnehmen kann und damit einen schön krystallisirten Körper hervorbringt, welcher, wenn man ihn mit Wasser behandelt, wieder das angeführte neue Gas entwickelt.

Durch Erhitzen von cuminsaurem Ammoniumoxyd hat Fjeld[1]) sowohl Cuminamid als auch Cuminoni-

1) Philosoph. Magaz. XXXI, 459.

tril hervorgebracht. Wird eine ammoniakalische Lösung von cuminsaurem Ammoniumoxyd verdunstet, so zersetzt sich ein Theil des Salzes, indem Ammoniak weggeht und Cuminsäure abgeschieden und an den Seiten und im Halse der Retorte, worin man die Operation vornimmt, condensirt wird. Ausserdem findet auch noch eine andere Zersetzung statt, bei welcher Wasser abgeschieden und eine eigenthümliche, weisse, krystallinische Substanz gebildet wird, die sich schwierig in Wasser auflöst, dem ein farbloses und wohlriechendes Oel folgt.

Cuminamid.

Cuminamid. Da Fjeld auf Schwierigkeiten stiess, nach der angeführten Weise ein reines Product darzustellen, so versuchte er, das trockne cuminsaure Ammoniumoxyd unter einem starken Druck zu erhitzen, in einem Glasrohre, welches an beiden Enden zugeblasen und in einem Oelbade bis zum Sieden des Oels erhitzt wurde. Beim Erkalten wurde dann die geschmolzene Masse hart und krystallinisch. Sie war nun unlöslich in kaltem Wasser und Ammoniak, aber sie löste sich leicht in siedendem und setzte sich dann beim Erkalten in Gestallt einer krystallinischen Masse daraus wieder ab. Sie wurde dadurch von Cuminsäure gereinigt, dass er sie in heissen Wasser auflöste, die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte und dann erkalten liess, wobei sie sich in weissen tafelförmigen Krystallen wieder absetzte, die im Ansehen dem Benzamid ähnlich sind. Nach dem Trocknen bei + 100° wurden diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	73,66	73,67	73,68
H^{13}	8,17	8,10	7,99
N	8,50	—	8,52
O^2	—	—	9,81,

entsprechend der Formel $C^{20}H^{11}O^{2} + NH^{2}$, welche die des Cuminamids ist.

Das Cuminamid krystallisirt gleichwie das Benzamid in zwei Formen. Aus einer concentrirten Lösung wird es in Gestalt von glänzenden krystallinischen Tafeln erhalten; aber aus einer verdünnten Lösung schiesst es in langen undurchsichtigen Nadeln an. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Von anderen Amidverbindungen weicht es darin ab, dass es sich nicht durch eine starke Lösung von Kali oder durch Mineralsäuren verändert. Aus einer Lösung in Kali schiesst es in breiten Tafeln an, und selbst ist ein anhaltendes Kochen mit Alkalien oder Säuren kaum im Stande dasselbe zu verändern.

Cumonitril.

Cumonitril. Erhitzt man cuminsaures Ammoniumoxyd bis zum Schmelzen und kocht man die geschmolzene Masse, so gehen Wasser und ein gelbes hellgelbes Oel über. Dieses Oel wird mit ein wenig Ammoniak gewaschen, um darin aufgelöste Cuminsäure auszuziehen, dann mit Salzsäure, darauf mit Wasser und zuletzt mit Chlorcalcium behandelt. Durch eine vorsichtige Destillation wird es endlich rein erhalten, und dann ist es zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	82,82	82,84	82,76
H^{11}	7,59	7,96	7,58
N	9,34	—	9,66

Die Formel dafür ist also $= C^{20}H^{11}N$, und die Bildung desselben beruht darauf, dass sich aller Sauerstoff in dem cuminsaurem Ammoniumoxyd mit Wasserstoff vereinigt hat und in Gestalt von Wasser weggegangen ist.

Das Cumonitril ist eine farblose Flüssigkeit, hat einen angenehmen aber starken Geruch und einen

brennenden Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Das specifische Gewicht ist = 0,765 bei + 14°. Bei 788mm Barometerhöhe siedet es bei + 239°. In der Kälte wird es selbst von der stärksten Salpetersäure wenig angegriffen, aber durch Kochen damit bildet sich etwas Cuminsäure. Beim Erwärmen mit Kalium färbt es sich dunkler; dabei scheint ein anderer ölartiger Körper gebildet zu werden, und wenn man dann die Masse mit Wasser auszieht und die Lösung untersucht, so erkennt man einen Gehalt an Cyan darin, ein Umstand, der wiederum für ein analoges Verhalten mit der S. 271 von Kolbe und Frankland ausgesprochenen Ansicht über die Zusammensetzung des Valeronitrils aus Cyanvalyl zu reden scheint, auf eine solche Weise nämlich, dass das Cumonitril eine Cyanverbindung ist von einem bis jetzt noch nicht isolirten Kohlenwasserstoff, zusammengesetzt nach der Formel $C^{18}H^{11}$, und welchen wir bereits schon nach den Untersuchungen von Gerhardt in Verbindung mit Dithionsäure kennen, nämlich in dessen Cuminschwefelsäure, deren Formel = $C^{18}H^{11}\ddot{S}$ ist. Durch kaustisches Kali wird das Cumonitril in Cuminamid verwandelt, dadurch, das es sich mit den Bestandtheilen von 2 Atomen Wasser vereinigt.

Nitrobenzamid.

Nitrobenzamid. Fjeld gibt an, dass er durch ein, eine Zeitlang fortgesetztes Schmelzen von benzoësalpetersaurem Ammoniumoxyd (was aber sehr vorsichtig geschehen muss, weil das Salz sonst leicht in höherer Temperatur explodirt) einen in kaltem Wasser und in Ammoniak unlöslichen Körper erhalten habe, welcher nach dem Auflösen in warmem Wasser beim Erkalten in schönen gelben Nadeln anschoss, und welcher bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlen-

stoff und Wasserstoff sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	50,36	50,43	50,60
H^{6}	4,00	3,78	3,62
N^{2}	—	—	16,87
O^{6}	—	—	28,91.

Er ist also Nitrobenzamid = $C^{14}H^{4}NO^{6} + NH^{2}$, oder der Körper, welcher erhalten wird, wenn aus dem benzoësaurem Ammoniumoxyd 2 Atome Wasser austreten.

Chlorbenzamid. Bei dieser Gelegenheit theilt Fjeld ferner mit, dass sich durch Erhitzen von chlorbenzoësaurem Ammoniumoxyd bis zum Schmelzen ein Körper bildet, der unlöslich in Wasser und in Ammoniak ist, sich aber in warmem Wasser auflöst und daraus beim Erkalten in langen Nadeln anschiesst, und welcher wahrscheinlich Chlorbenzamid ist. Als er sich dann mehr von der erforderlichen Chlorbenzoësäure bereiten wollte und zu diesem Endzweck Benzoësäure mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelte, so bekam er eine Säure, welche bei der Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in einem solchen Verhältnisse herausstellte, dass sie der Formel $C^{14}H^{4}ClO^{3} + \dot{H}$ entsprach, und welche bei der Behandlung mit Ammoniak kein solches Ammoniumoxydsalz bildete, welches in Uebereinstimmung mit dem ersteren beim Erhitzen schmolz, sondern beim Erhitzen sich schwärzte und Kohle absetzte. Nach diesen Verhältnissen glaubt Fjeld annehmen zu können, dass sowohl ein $C^{14}H^{2}Cl^{3}O^{3} + \dot{H}$ als auch ein $C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{3} + \dot{H}$ und ein $C^{14}H^{4}ClO^{3} + \dot{H}$ existirt. Diese Formeln bekommen natürlicherweise

nach anderen theoretischen Ansichten auch ein anderes Ansehen.

Naphtalidin-Carbamid.

Delbos[1]) hat oxalsaures Naphtalidin (Naphtalidam) der trocknen Destillation unterworfen. Das Salz schmolz und verlor sein Krystallwasser, wobei es aber gleichzeitig anfing zersetzt zu werden unter Bildung und Entwickelung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Wird die Hitze vergrössert, so destillirt ein Gemenge von Naphtalidin und einem neu gebildeten Körper über, welchen Delbos *Naphtalidam-Carbamid* nennt. Wird das Destillat mit Alkohol gekocht, so zieht dieser Naphtalidin aus, mit Zurücklassung des neuen Körpers. Am besten wird er durch Destillation von zweifach-oxalsaurem Naphtalidin erhalten.

Der neu gebildete Körper ist leicht, weiss und etwas seideartig, und er färbt sich im Lichte bald roth. Er kann unter + 300° destillirt werden, aber er wird dabei etwas zersetzt, so dass ein kohliger Rückstand hinterblieb. Er ist unlöslich in Wasser und höchst schwer löslich in siedendem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten in Gestalt von kleinen mikroscopischen Nadeln wieder absetzt. Eine Lösung von Kali in Alkohol löst ihn unverändert auf, und Wasser scheidet ihn aus dieser Lösung wieder ab. Verdünnte Säuren üben keine Wirkung darauf aus. Nach den ausgeführten Analysen, welche den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff am höchsten und am niedrigsten gaben, nämlich

	Gefunden		Berechnet
C^{21}	80,81	79,42	80,76
H^{8}	5,08	4,89	5,13
N	—	—	8,98
O	—	—	5,13,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 68.

berechnet. **Delbos** die Formel $C^{21}H^{8}NO$, und er erklärt die Bildung desselben dadurch, dass aus 2 Atomen krystallisirtem Naphtalidin $= C^{44}H^{20}N^{2}O^{8}$ gebildet werden:

2	Atome	Naphtalidin	$= C^{20}H^{9}N$
1	—	Naphtalidin-Carbamid	$= C^{21}H^{8}NO$
3	—	Wasser	$= H^{3}O^{3}$
2	—	Kohlenoxyd	$= C^{2}O^{2}$
1	—	Kohlensäure	$= C\,O^{2}$
			$C^{44}H^{20}N^{2}O^{8}$.

Der Name Naphtalidin-Carbamid entspricht der Zusammensetzung, wenn man sich diese $= NH^{2}C + C^{20}H^{6}$ vorstellt; aber da durch Kochen dieses Körpers mit Kali weder die Bildung von kohlensaurem Kali noch eine Regeneration von Naphtalidin bemerkt wurde, und da ausserdem der gefundene Gehalt an Wasserstoff niemals die Quantität des berechneten erreichte, so scheint mir diese Annahme nicht die wahre rationelle zu sein, sondern es muss dieser Körper, unter dem nach **Berzelius'** Nomenklatur in *Naphtalidin-Carbamid* veränderten Namen, in der Wissenschaft als ein noch nicht gelöstes Problem angesehen werden.

Schwefelnaphtalidin-Carbamid.

Setzt man Kohlensulfid zu einer verdünnten Lösung von Naphtalidin in absolutem Alkohol, so setzt sich aus der Lösung nach einiger Zeit eine Verbindung in glänzenden, farblosen, prismatischen Nadeln ab, welche durch Waschen mit Alkohol rein werden. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in verdünnten Säuren, geht bei der Destillation in Naphtalidin über, mit Zurücklassung von Kohle, und durch Kochen mit einer Lösung von Kali in Alkohol in das bereits vorhin erwähnte Naphtalidin-Carbamid.

Bei der Analyse hat ihn Delbos zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{21}	78,33	79,38	76,83
H^8	4,54	4,63	4,87
N	—	—	8,54
S	9,69	—	9,76.

Ungeachtet die gefundenen Resultate ziemlich von den berechneten abweichen, so glaubt Delbos doch, dass die Formel für diesen Körper = $C^{21}H^8NS$ sei, und er nennt ihn daher Schwefelnaphtalidin-Carbamid. Die Bildung desselben stellt er sich auf die Weise vor, dass 1 Atom Naphtalidin bei der Einwirkung von 1 Atom Kohlensulfid unter Entwickelung von 1 Atom Wasserstoffsulfid 1 Atom von dem neuen Körper gebildet hat.

Mikroscopische Reactionen auf Pflanzenbasen.

Anderson[1]) hat das Verhalten und das Ansehen der Niederschläge mit Figuren versinnlicht, welche beim Vermischen von Ammoniak und von Schwefelcyankalium mit den Lösungen von einigen Pflanzenbasen (Strychnin, Brucin, Morphin, Cinchonin, Chinin, Bebeerin und Atropin) erhalten werden, wie sie sich unter einem Mikroscope bei einer 250fachen Vergrösserung darstellen. Dabei hat es sich gezeigt, dass man sich des Mikroscops mit Nutzen bedienen kann, um die Existenz dieser Basen unterscheiden und beurtheilen zu können.

Einwirkung des Wasserstoffsulfids auf Hydramide.

Cahours[2]) hat, veranlasst durch Wöhler's und Liebig's Entdeckung des Thialdins, Wasserstoffsulfid in eine Lösung von Hydrobenzamid in Alkohol eingeleitet. Dabei setzte sich kein Schwefel ab, aber

1) Monthly Journ. of medical Science. Jan. 1848.
2) Compt. rend. XXV, 457.

dafür nach einiger Zeit ein Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol mehlig und weiss war, und welches in Rücksicht auf seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung mit Laurent's Schwefelhydrobenzoyl übereinstimmte. In der Flüssigkeit blieb Schwefelammonium zurück. Die Bildung erklärt sich aus folgender Vergleichung:

1 Atom Hydrobenzamid	$= C^{42}H^{18}N^2$	3 At. Schwefelbenzoyl	$= C^{42}H^{18}\ S^6$
8 At. Wasserstoffsulfid	$= H^8\ S^8$	2 At. Schwefelammonium	$= H^8\ N^2S^2$
	$= C^{42}H^{26}N^2S^8$		$= C^{42}H^{26}N^2S^8$.

Thiocinnol und Thionisiol. Cinhydramid und Anishydramid bilden analoge Körper, von denen der eine, welcher aus Cinhydramid gebildet und von Cahours *Thiocinnol* genannt wird, nach der Formel $C^{18}H^8S^2$ zusammengesetzt ist, und der andere aus Anishydramid hervorgebrachte, welcher *Thionisiol* genannt wird, der Formel $C^{16}H^8S^2O^2$ entspricht.

Thiofurfol. Als Fownes Furfuramid (Furfurin Berz.) mit Wasserstoffsulfid behandelte, so bildete sich ein gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung $= C^{10}H^4S^2O^2$ und welches *Thiofurfol* genannt worden ist. Spirimid veranlasst bei einer ähnlichen Behandlung die Bildung eines Körpers $= C^{14}H^6S^2O^2$.

Cahours hat ferner gefunden, dass Thiocinnol und Thionisiol auch gebildet werden, wenn man eine Lösung von Zimmetöl oder Anisöl in Alkohol mit Schwefelammonium behandelt. Wird Cuminöl auf ähnliche Weise behandelt, so erhält man ein harzähnliches Product, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C^{20}H^{12}S^2$ nähert.

Cahours hat nur die Bildung und Existenz aller dieser Körper angedeutet, so dass ich in dem nächsten Jahresberichte Gelegenheit haben dürfte, darauf wieder zurückzukommen.

Indifferente Körper. Stärke im polarisirten Lichte.

Als Kindt[1]) eine mit Salpeter-Schwefelsäure behandelte Stärke unter einem Mikroscope betrachtete, so fand er, dass die bekannten concentrischen Ringe nicht mehr daran wahrgenommen werden konnten, und als er dann versuchte, sie unter polarisirtem Lichte zum Vorschein zu bringen, so fand auch hier dasselbe statt. Als er darauf gewöhnliche Kartoffelstärke zur Vergleichung unter polarisirtem Lichte betrachtete, so entdeckte er zu seiner Ueberraschung an jedem Korn ein schwarzes Kreuz, wenn die Kalkspathprisma oder Turmalinplatten in eine solche Richtung gedreht wurden, dass das Licht verschwand. Dieses Kreuz (ohne Ringe, welche Zucker und viele andere Krystalle zeigen) hat den Intersectionspunkt der beiden Linien in dem Punkte, um welchen herum sich die concentrischen Cirkel befinden. Es erscheint als ein regelmässiges Kreuz, wenn die Stärkekörner eine solche Lage haben, dass dieser Punkt die Mitte bildet, sonst erscheint es verschoben. Solche Stärkearten, die nur aus runden Körnern bestehen, zeigen das Kreuz fast an jedem Korn.

Verhalten der Stärkearten gegen kaustisches Alkali.

Mayet[2]) hat das Verhalten verschiedener Stärkearten gegen kaustisches Kali untersucht, und er hat dabei einige Verschiedenheiten beobachtet. Er wandte dabei stets 5 Theile von einer Kalilösung an, welche $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts kaustisches Kali enthielt, 5 Theile von den verschiedenen Stärkearten, welche untersucht werden sollten, und 60 Theile Wasser. Er bekam dabei folgende Resultate:

Kartoffelstärke gibt eine starke Gallert, welche opalisirend durchsichtig ist und nach einer halben Minute steif wird.

1) Poggend. Ann. LXX, 167.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 81.

Waizenstärke (Amidon de Ble) wird nach ½ Stunde nicht steif. Ausserdem wird das Gemisch milchig, vollkommen undurchsichtig und setzt keine Stärke ab.

Arrow-Root gibt ein völlig flüssiges Gemisch, woraus sich das Arrow-Root selbst nach wiederholtem Durchschütteln wieder absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist dann vollkommen klar.

Zaunrübenstärke (Fecule de Bryone) gibt bald eine undurchsichtige Gelee, die aber sehr dünn und etwas gelb ist.

Bohnenmehl (Farine de Haricots) gibt eine etwas dicke, gelbgrüne und durchsichtige Gelee.

Manjocstärke bildet eine etwas dickere Gelee, wie Bohnenmehl; die Lösung wird ganz undurchsichtig, und man bemerkt darin eine Menge von ungelösten und aufgeschwollenen Klumpen.

Durch diese Verhältnisse können die Stärkearten im reinen und ungemengten Zustande mit ziemlicher Sicherheit von einander unterschieden werden. Mayet hat ausserdem einige Versuche mit Gemengen von gewissen der angeführten Stärkearten angestellt, aber ich führe sie hier nicht an, weil sie zu sehr in dem Bereiche der angewandten Wissenschaft liegen. Dasselbe kann auch von einer Abhandlung gesagt werden, welche Donney[1]) über die Verfälschung von Mehlsorten im Laufe dieses Jahrs bekannt gemacht hat.

Inulin. Bouchardat[2]) gibt an, dass Inulin die Polarisationsebene des Lichts nach Links dreht, und dass diese Eigenschaft darin durch den Einfluss von verdünnten Säuren vergrössert wird. Dagegen bildet sich durch den Einfluss von Säure, sowohl in der

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 5.
2) Comptes rend. XXV, 274.

Kälte als auch in der Wärme, eine eigenthümliche Zuckerart, welche gleichwie Rohrzucker die Polarisationsebene nach Rechts dreht, die aber ein drei Mal so grosses Rotationsvermögen hat. Der Inulinzucker krystallisirt nicht und er verliert nicht sein Rotationsvermögen, wenn man ihn verdunstet und wieder auflöst, aber durch Erwärmen der Lösung wird es geschwächt. Durch nicht ausgewaschene Hefe kann Inulin in Gährung gebracht werden, aber nicht, wenn man sie ausgewaschen anwendet. Wiewohl destillirtes Wasser in der Kälte kaum 2 Procent Inulin aus Georginen-Wurzeln auflöst, so enthält der aus diesen ausgepresste Saft doch 12 Proc. davon aufgelöst, was sich einem Theil nach absetzt, wenn man den Saft stehen lässt. Diese Umsetzung des löslichen Inulins in unlösliches geht auch bei Abschluss der Luft vor sich.

Unterscheidung des Rohrzuckersyrups von Stärkezuckersyrup.

Reich[1]) hat eine Methode angegeben, um auf chemischem Wege die Verfälschung von Rohrzucker und Rohrzuckersyrup mit Stärkezucker (Traubenzucker) und Stärkesyrup zu entdecken. Er wendet dazu saures chromsaures Kali an. Setzt man zu einem concentrirten Rohrzuckersyrup im Sieden eine concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali, so tritt nach dem Aufkochen des Gemisches und nach dem Entfernen vom Feuer eine sehr heftige Einwirkung zwischen den in der Lösung vorhandenen Stoffen ein, nach deren Beendigung man einen schön chromgrünen und klaren Syrup hat. Das Chromoxyd befindet sich dann darin in einer eigenthümlichen, neu gebildeten organischen Säure aufgelöst. Alle anderen Zuckerarten verhalten sich gegen das saure chrom-

1) Archiv der Pharm. L, 293.

saure Kali indifferent. Behandelt man Stärke- oder Dextrinsyrup auf die angeführte Weise, so findet keine Veränderung statt, und wenn der Rohrzucker zu $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ mit Stärkesyrup gemengt ist, so verhindert dieser letztere die heftige Einwirkung des sauren chromsauren Kali's auf den ersteren. Das Gemisch schäumt zwar während des Siedens, aber dieses lässt nach, sobald man das Gefäss vom Feuer entfernt, und die Flüssigkeit färbt sich dadurch nicht grün. Findet aber doch in Folge einer nur geringen Einmengung von Stärkezuckersyrup eine Veränderung statt, so wird diese niemals schön.

Wiewohl demnach das saure chromsaure Kali ein gutes Reagens auf die Reinheit des Rohrzuckersyrups ist, so kann es doch nicht als Prüfungsmittel auf Traubenzucker angewandt werden. Zur Entdeckung einer Verfälschung des Rohrzuckers mit Traubenzucker hat Reich in salpetersaurem Kobaltoxyd ein vortreffliches Reagens erkannt. Wird ein dicker Syrup von Rohrzucker mit ein wenig Kalihydrat erhitzt und in dieses Gemisch ein wenig von der Lösung des Kobaltoxydsalzes getropft, so entsteht selbst in einer verdünnten Lösung ein schöner, blau-violetter Niederschlag. Eine concentrirte Lösung von Stärkezucker gibt dagegen, wenn man sie mit kaustischem Kali behandelt und dann mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag mit salpetersaurem Kobaltoxyd. Ist die Lösung des letzteren etwas concentrirt, so scheidet sich jedoch ein Niederschlag ab, der aber eine schmutzig braune Farbe hat. Eine geringe Einmengung von Stärkezucker in Rohrzucker verhindert die Bildung des blau-violetten Niederschlags mit salpetersaurem Kobaltoxyd.

Herzog[1]) hat diese Angaben geprüft und bestätigt. Er gibt den Rath, dass man daneben immer eine vergleichende Prüfung mit einem reinen und ungemengtem Syrup anstellt. Die Lösung des sauren chromsauren Kali's muss so concentrirt sein, dass sich selbst ein wenig Salz ungelöst darin befindet. Runkelrübenzuckersyrup erfährt durch das saure chromsaure Kali dieselbe heftige Einwirkung, wie der Rohrzuckersyrup, aber die Lösung wird nicht grün, sondern sie verhält sich so, wie wenn Stärkezuckersyrup vorhanden wäre. Mannazucker und Runkelrübenzucker bewirken mit der Kobaltlösung denselben blau-violetten Niederschlag, wie Rohrzucker, aber der Mannazucker gibt zusammen mit Kali einen Niederschlag von metallischem Kupfer, wenn das Gemisch mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wird. Der Mannazucker kann übrigens, wie bekannt, nicht in Gährung gebracht werden. Stärkezucker, Harnzucker und Milchzucker verhindern eine vollständige Fällung der Kobaltlösung, wenn man Kali hinzusetzt.

Traubenzucker. Glycose.

Die Zuckerart, welche Traubenzucker genannt worden ist, und welcher Dumas den Namen *Glycose* gegeben hat, wird bekanntlich als identisch angesehen, ob sie von Früchten, Honig und diabetischem Harn herstammt, oder ob sie durch angemessene Behandlung der Stärke und des Lignins bereitet worden ist. Dubrunfaut[2]) hat sie in einigen besonders optischen Beziehungen untersucht. Die mit Malz bereitete Glycose unterscheidet sich jedoch in einigen Verhältnissen von der Glycose, welche aus Trauben erhalten wird, z. B. durch ihre geringere Löslichkeit

1) Archiv der Pharm. L, 299.

2) Comptes rend. XXV, 307. Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 178.

in Alkohol, durch ihre geringere Veränderlichkeit mit Alkalien und dadurch, dass sie bei der circulären Polarisation des Lichts die Polarisationsebene 3 Mal stärker nach Rechts dreht. Frisch bereitetes Dextrin kann selbst ein noch grösseres Rotations-Vermögen zeigen. Wird Malz-Glycose hinreichend lange Zeit mit Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Glycose welche in allen Beziehungen mit der Trauben-Glycose übereinstimmt.

Bereitung des Mannazuckers.

Gestützt auf L. Bonaparte's [1]) Beobachtung, nach welcher der Mannazucker schönere Krystalle bildet, wenn er aus einer Lösung in Wasser anschiesst, als wenn dieses aus einer Lösung in Alkohol geschieht, hat Ruspini folgende leichte und billige Reinigungsmethode angegeben: Gewöhnliche Manna in sortis wird in der Wärme in ihrer halben Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, die Lösung mit Eiweiss versetzt und aufgekocht. Dadurch scheiden sich fremde Einmengungen ab, die abfiltrirt werden, worauf der Mannazucker aus der Lösung beim Erkalten anschiesst. Der auskrystallisirte Mannazucker wird zur Entfernung der Mutterlauge stark ausgepresst, wobei er fast weiss erhalten wird, dann in Alkohol gelöst, die Lösung im Sieden mit Thierkohle behandelt, filtrirt und erkalten gelassen, wobei der Zucker in schneeweissen, perlmutterglänzenden Krystallen daraus anschiesst, welche durch Pressen von Alkohol befreit werden.

Lakritzzucker. Glycyrrhizin.

Lade [2]) hat einige Untersuchungen mit dem süssen Bestandtheil der Süssholzwurzel, dem Glycyrrhizin, angestellt. Dieser Körper wurde auf die Weise

---

1) Revue scientifique. XXXI, 193.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 224.

bereitet, dass er die Wurzel auszog, die Lösung verdunstete, einen dabei abgeschiedenen grünen, Stickstoff-haltigen Körper abfiltrirte, und dann mit einer Säure völlig ausfällte. Der gebildete Niederschlag backte bald nach seiner Bildung zu einer schwarzbraunen pechartigen Masse zusammen, welche durch kaltes Kneten mit saurem und darauf mit reinem Wasser frei von fremden Stoffen erhalten wurde. Durch Auflösen in Alkohol wurde sie noch ein Mal gereinigt. Auf diese Weise dargestellt, ist dieser Körper eine glänzende, durchscheinende und braune Masse, welche sich in kaltem, besonders in einem etwas saurem Wasser schwer auflöst. Eine in der Wärme gesättigte Lösung desselben erstarrt beim Erkalten zu einer Gelee. Er schmeckt sehr süss, aber zugleich etwas bitter und widrig. Von Alkohol, besonders von wasserfreiem wird er leicht aufgelöst. In Aether ist er unauflöslich. Eine Lösung des Glycyrrhizins wird durch die meisten Salzlösungen gefällt. Es löst sich mit brauner Farbe in Schwefelsäurehydrat auf und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann es nicht in Traubenzucker umgesetzt werden, so wie es auch nicht durch Hefe in Gährung gebracht werden kann. In der Süssholzwurzel findet sich das Glycyrrhizin an Kalk und an Ammoniak gebunden. Bei der Analyse des bei + 100° getrockneten Glycyrrhizins fand Lade dasselbe nach der folgenden Uebersicht zusammengesetzt, worin das gefundene Minimum und Maximum des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff angegeben ist:

	Gefunden		Berechnet
C^{36}	61,26	60,61	61,3
H^{24}	7,39	7,09	6,8
O^{14}	—	—	31,8,

wonach er die Formel $C^{56}H^{24}O^{14}$ berechnet, welche jedoch, so weit nach den Verbindungen des Glycyrrhizins mit Bleioxyd geschlossen werden kann, in $C^{36}H^{22}O^{12} + 2\dot{H}$ umgesetzt werden muss. Das analysirte Glycyrrhizin war nicht völlig frei von Stickstoff, aber der Gehalt davon ging nicht höher als von 0,03 bis 0,06 hinauf.

Durch Fällung einer Lösung von Glycyrrhizin in wasserhaltigem Spiritus mit Bleizucker wurde ein Niederschlag erhalten, der a) nach dem Auswaschen mit Spiritus reicher an Bleioxyd war, als b) nach dem Auswaschen mit Wasser, wie folgende Resultate ausweisen:

	Gefunden a	Berechnet a	Gefunden b	Berechnet b
Bleioxyd	39,80	40,04	24,64	24,54
Kohlenstoff	37,46	38,77	45,98	47,52
Wasserstoff	4,37	3,95	5,49	5,05
Sauerstoff	—	17,24	—	22,88.

Für den Niederschlag berechnet er die Formel $C^{36}H^{22}O^{13} + 2\dot{P}b$ und für den Niederschlag b die Formel $C^{36}H^{22}O^{12} + \dot{P}b + \dot{H}$.

Ich glaube hier wieder an die von Vogel[1]) ausgeführte Analyse des Lakritzzuckers erinnern zu müssen, nach welcher dieser Chemiker die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{16}H^{12}O^{6}$ aufstellte, welche jedoch von Berzelius, gestützt auf die Eigenschaft des Lakritzzuckers, eine Lösung von Chlorbarium zu fällen, in $C^{16}H^{11}O^{5} + \dot{H}$ umgeändert wurde. Vogel bekam durch Zersetzung des Glycyrrhizin-Zinkoxyds mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten der Lösung ein heller gefärbtes Glycyrrhizin und er

1) Berzelius Jahresb. 1844, S. 381.

scheint demnach ein reineres Präparat unter Händen gehabt zu haben, als Lade.

Pektin.

Im Laufe des Jahres 1847 haben sich mehrere Chemiker mit Untersuchungen der gelatinösen Bestandtheile in Pflanzen beschäftigt. Diese Körper sind in der organischen Chemie schon lange der Gegenstand von Forschungen ausgezeichneter Chemiker gewesen, und es dürfte dennoch vieles zu erforschen übrig geblieben sein, ehe in allen Beziehungen völlige Klarheit erreicht worden ist. Die Untersuchungen, welche ich jetzt anzuführen habe, stimmen nicht völlig unter sich mit einander überein, so wie auch nicht mit den Resultaten, welche in den letzteren Jahren bei den Untersuchungen darüber von Mulder, Regnault, Chodnew und Fromberg angegeben worden sind. Unter diesen Umständen sehe ich mich gezwungen, nur historisch mitzutheilen, was die Untersuchungen in diesem Jahr ergeben haben.

Soubeiran[1]) hat durch Beobachtungen an reifen Aepfeln, Weintrauben und Quitten gefunden, dass das Pektin in zwei Modificationen vorkommt, einer löslichen und einer unlöslichen, und dass diese unlösliche durch Kochen mit Wasser in die lösliche übergeht, besonders wenn diesem Wasser ein wenig Säure zugesetzt worden ist. Coagulirt man das Albumin in dem aus den angeführten vegetabilischen Stoffen ausgepressten Safte durch Aufkochen, so bewirkt Alkohol in der filtrirten Flüssigkeit nur einen geringen Niederschlag von Pektin. Kocht man dann die ausgepresste Masse mit Wasser, so erhält man eine Lösung, woraus Alkohol eine reichlichere Ausscheidung von Pektin bewirkt, und bereitet man darauf noch

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 417.

eine zweite Abkochung mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, so scheidet Alkohol daraus eine noch bedeutendere Quantität von Pektin ab. Unreife Früchte enthalten kein lösliches Pektin. Soubeiran schliesst daraus, dass entweder ein Theil des Pektins in der Frucht noch nicht völlig entwickelt und aufgelöst ist, oder dass sich dieses Pektin in solchen Verbindungen darin befindet, dass diese erst durch Säuren zersetzt werden. Das Pektin muss also in den Früchten in verschiedenen Cohaesions-Zuständen vorkommen, wovon das Zellgewebe das erste und das lösliche Pektin das letzte Stadium ausmacht. Das lösliche Pektin verhält sich dadurch zum Zellgewebe auf dieselbe Weise, wie der Thierleim zu dem Gewebe, woraus er sich bildet. Soubeiran hält ferner Fremy's frühere Annahme für unrichtig, nach welcher es nur ein lösliches Pektin geben sollte, welches aber mit Kalksalzen eine unlösliche Verbindung bilde, die durch Säuren zersetzt werde. Denn eine solche Annahme widerspricht den Erfahrungen, dass die in den Früchten vorkommenden Säuren nicht das Pektin durch Berührung damit in der Kälte auflösen, sondern erst durch Kochen; dass eine solche Verbindung des Pektins mit Kalksalzen nicht dargestellt werden kann, und dass unlösliches Pektin nicht durch Behandlung mit Salzsäure in der Kälte in lösliches verwandelt werden kann.

Als ein eigenthümliches Verhalten führt Soubeiran den Umstand an, dass wenn man Reinetten zerreibt, das Fasermark mit Salzsäure-haltigem Wasser auskocht und diese Operation noch ein Mal wiederholt, durch Alkohol kein Pektin daraus niedergeschlagen wird, ungeachtet durch eine neue Behandlung des Fasermarks mit Ammoniak sich sehr viele Pektinsäure bildet.

Hierauf hat Baudrimont[1]) eingeworfen, dass Pektin nach seinen Beobachtungen in die Klasse von Körpern gehöre, welche sich in den Pflanzen nicht im aufgelösten Zustande befinden, sondern, gleichwie Stärke, in fester Form in Gestalt von kleinen elipsoidischen Kugeln darin vorkomme, und dass diese auch unverändert in den Verbindungen enthalten seien, welche von Pektin als existirend angenommen werden. Diese Kugeln, welche Baudrimont *Pektose* nennt, gehen keine Verbindungen mit Kalksalzen ein, sondern sie sind den Kalksalzen nur angeheftet, weshalb auch der Kalk nicht durch Oxalsäure davon abgeschieden werden kann, weil sich der oxalsaure Kalk ebenfalls damit zusammen heftet. Zufolge dieses Umstandes hält er das Verhalten des Pektins beim Kochen sowohl mit Wasser als auch mit Säuren für erklärt, weil dabei die Pektinkugeln auflöslich werden.

Pektas.

Fremy[2]) hat einige von seinen Untersuchungen über das Pektin bekannt gemacht. Als Resultat derselben nimmt er an, dass in den Pflanzen ein eigenthümlicher Körper existirt, den er *Pektas* nennt, und dass durch Einwirkung desselben die gelatinösen Stoffe zu mehreren isomerischen Körpern metamorphosirt werden können, welche verschiedene Eigenschaften besitzen. Er vergleicht dieses Verhalten mit der Stärke, welche in Folge verschiedener stickstoffhaltiger Gährungsmittel entweder in Dextrin, oder in Glycose oder in Milchsäure übergeht. Der Körper, welcher für alle andere der primitive ist, und welcher sich zugleich mit der Cellulose in dem fleischigen Theile der Früchte und Wurzeln findet, ist unlöslich

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 24.

2) Daselbst, p. 13.

in Wasser, Alkohol und in Aether, und er hat ihn *Pektos* genannt.

Pektos.

Das Pektos unterscheidet sich von der Pflanzenfaser dadurch, dass es durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren lösliches Pektin und durch Behandlung mit verdünnten Alkalien Pektinsäure bildet. Essigsäure übt auf Pektos keine Einwirkung aus, gleichwie diese auch nicht auf Stärke verändernd wirkt. Zum Beweise, dass Pektos keine unlösliche kalkhaltige Pektinverbindung ist, führt Fremy an, dass er Pektos-haltige Theile von Wurzeln mehrere Tage lang mit sehr Salzsäure-haltigem Wasser behandelt und dadurch doch nur eine sehr unbedeutende Quantität von Pektin aufgelöst bekommen habe. Durch eine ungleiche Behandlung des Pektos hat Fremy drei verschiedene indifferente Körper dargestellt, welche er *Pektin, Parapektin* und *Metapektin* nennt.

Pektin.

Das *Pektin* findet sich in reifen Früchten fertig gebildet und wird daraus am reinsten erhalten, wenn man den Saft derselben mit Alkohol ausfällt. Aus dem Pektos entsteht das Pektin, durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen mit verdünnter Aepfelsäure oder Citronensäure, worauf es durch Alkohol aus der Lösung niedergeschlagen wird. Das auf diese Weise bereitete Pektin ist jedoch immer etwas durch Parapektin verunreinigt. Das Pektin löst sich leicht in Wasser und die Lösung darin übt keinen Einfluss auf die circuläre Polarisation des Lichts aus. Es färbt sich nicht blau durch Jod und die Lösung desselben wird nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, aber basisches essigsaures Bleioxyd bildet darin einen weissen Niederschlag.

Parapektin.

Das *Parapektin* wird gebildet, wenn man Pektin mehrere Stunden lang mit Wasser kocht, besonders

wenn diesem Wasser Säuren zugesetzt worden sind. Von dem Pektin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Lösungen vollständig durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt werden.

Metapektin.

Das *Metapektin* wird hervorgebracht, wenn man das Pektin noch längere Zeit mit verdünnten Säuren kocht. Es ist gleichwie die beiden vorhergehenden Körper in Wasser löslich, aber in Alkohol unauflöslich. Es röthet schwach Lackmuspapier und unterscheidet sich von Pektin und Parapektin, dass die Lösung desselben durch Chlorbarium gefällt wird.

Setzt man das Kochen dieser Pektinarten mit Wasser fort, besonders bei Gegenwart von Säuren, so bildet sich anfangs eine Verbindung mit der angewandten Säure, die durch Alkohol in Gestalt einer Gelée niedergeschlagen werden kann, und zuletzt entsteht eine eigenthümliche, in Wasser auflösliche Säure, welche Fremy *Parapektinsäure* genannt hat.

Alle die nun angeführten Körper werden durch ihre Löslichkeit in Wasser charakterisirt, aber es kann auch noch eine andere Reihe von Körpern daraus entstehen, welche in Wasser unauflöslich sind, und welche gebildet werden, wenn man die erwähnten Stoffe mit Alkalien oder mit dem Gährungsmittel, welches vorhin unter dem Namen Pektas angeführt wurde, behandelt werden. Dann bildet sich zunächst eine gallertartige, in siedendem Wasser lösliche Säure, welche Fremy *Pektosinsäure* nennt, und welche auch in allen Pflanzengallerten fertig gebildet enthalten ist.

Pektosinsäure.

Pektinsäure

Pektinsäure wird hervorgebracht, wenn Alkalien oder Pektas längere Zeit in der Kälte auf Pektin einwirkte. In Pflanzen findet sie sich zuweilen fertig gebildet und mit Kalk verbunden. Sie löst sich in den Lösungen von mehreren sauren und neutralen

Salzen. Durch Alkohol wird sie aus sauren Lösungen in Gestalt einer Gelée gefällt. Beim Erhitzen bis zu + 200° gibt die Pektinsäure Wasser und Kohlensäure ab, und es bildet sich dabei eine schwarze Säure, welche *Pyropektinsäure* genannt worden ist.

Pyropektinsäure.

Wird Pektinsäure mehrere Stunden lang mit vielem Wasser gekocht, wobei man das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so geht sie in eine leicht lösliche Säure über, welche Fremy *Parapektinsäure* genannt hat. Alle pektinsauren Salze erleiden beim Kochen eine ähnliche Verwandlung. Diese Säure bildet in Barytwasser und in Strontianwasser reichliche Niederschläge.

Parapektinsäure.

Setzt man das Kochen der Parapektinsäure mehrere Tage lang fort, so verwandelt sie sich in *Metapektinsäure*, welche nicht mehr durch Barytwasser gefällt wird. Diese beiden letzteren Säuren haben die Eigenschaft, dass sie in Uebereinstimmung mit Zucker weinsaures Kupferoxyd-Kali zersetzen, und Fremy hat sich sowohl durch Polarisations-Versuche als auch mit Hefe überzeugt, dass diese Reaction nicht von vorhandenem Zucker herrührt.

Fremy hat auch einige Versuche angestellt, um zu erforschen, ob nicht ähnliche Metamorphosen, wie die im Vorhergehenden, auch schon in den Pflanzen während der Vegetation vorgehen. Dabei hat er gefunden, dass die grünen Früchte eine bedeutende Quantität Pektos enthalten, und dass dieser Körper während des Reifens in Pektin und zuletzt in Metapektinsäure übergeht. Und hier ist es das Pektas, welches die Metamorphosen veranlasst, und Fremy konnte selbst durch Einwirkung von Pektas auf eine Lösung von Pektin in einem verschlossenen Gefässe die Verwandlungen des letzteren zunächst in Pektosin-

säure, darauf in Pektinsäure und zuletzt in Metapektinsäure erkennen.

Fremy theilt endlich die atomistische Zusammensetzung der im Vorhergehenden angeführten Körper und deren Bleioxyd-Verbindungen mit, wie sie die folgende Uebersicht darstellt:

Pektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	
Parapektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	$C^{64}H^{40}O^{56} + 7\dot{H} + \dot{P}b.$
Metapektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	$C^{64}H^{40}O^{56} + 6\dot{H} + 2\dot{P}b.$
Pektosinsäure	$C^{32}H^{20}O^{28} + 3\dot{H}$	$C^{32}H^{20}O^{28} + \dot{H} + 2\dot{P}b.$
Pektinsäure	$C^{32}H^{20}O^{28} + 2\dot{H}$	$C^{32}H^{20}O^{28} + 2\dot{P}b.$
Parapektinsäure	$C^{24}H^{15}O^{21} + 2\dot{H}$	$C^{24}H^{15}O^{21} + 2\dot{P}b.$
Metapektinsäure	$C^{8}H^{5}O^{7} + 2\dot{H}$	$C^{7}H^{5}O^{7} + 2\dot{P}b.$

Man ersieht daraus, dass sich diese Körper, abgesehen von einer gewissen Atomen-Anzahl von Wasser und Bleioxyd, als Multipla von $C^8H^5O^7$ herausstellen.

Jeder erkennt leicht die grosse Wichtigkeit einer genaueren Erforschung der in Rede stehenden Körper, und ohne Zweifel werden die Verhältnisse derselben gegen andere chemische Agentien uns in der Zukunft mannichfache Aufklärungen gewähren, welche nicht bloss von physiologischen sondern auch von theoretischen Chemikern mit Begierde aufgenommen zu werden erwarten dürfen, weil die letzteren das Tageslicht in ihrer Wissenschaft nach vielen Richtungen hin durchstreift sehen, indem sie den Paarlingen im Bereiche der organischen Chemie nachforschen.

Bei einigen Untersuchungen über das Lignin sind Poumarede und Figuier[1]) auch mit den chemischen Verhältnissen des Pektins in Berührung gekom-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XII, 81.

zu müssen. Fremy erklärt übrigens, dass die Abhandlung von Poumarede und Figuier ihn nicht im Geringsten veranlasse, von seinen früheren Angaben auf irgend eine Weise abzugehen.

Wie schon oben angeführt wurde, so haben Poumarede und Figuier[1]) ausser dem Pektin auch andere dem Pflanzenleben angehörige Producte untersucht und dabei begonnen mit dem

Lignin.

Lignin oder der Zellensubstanz. Fein geraspeltes Holz wurde 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge behandelt, ausgewaschen, das Ungelöste zum Ausziehen des Alkalis mit schwacher Salzsäure behandelt, dann mit chlorigsaurem Natron und zuletzt so oft wiederholt mit kaustischem Kali digerirt, als sich noch eine gefärbte Lösung bildete. Das Ungelöste wurde wiederum zum Ausziehen des Alkalis mit schwacher Salzsäure behandelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol und Aether ausgezogen und wieder getrocknet. Dadurch wurde nun ein Lignin erhalten, welches sich mit Schwefelsäure nicht mehr schwärzte und welches daher als rein angesehen wurde. Es war weiss, seideglänzend und von organischer Structur. Auf die angeführte Weise wurde es aus verschiedenen Pflanzentheilen bereitet, bei + 120° getrocknet und analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden aus:

	Pappelholz			Buchenholz	Filtrirpapier		Bambusrinde	Baumwolle		Lein	
Kohlenstoff	43,53	43,79	44,32	43,85	43,87	43,84	43,61	43,46	43,10	43,92	43,33
Wasserstoff	6,25	6,36	6,08	6,22	6,12	6,22	6,11	6,38	6,43	6,01	6,41
Sauerstoff	50,22	49,85	49,60	49,93	50,01	49,94	50,28	50,16	50,45	50,07	50,26

Papyrin nennen Poumarede und Figuier ein Product, welches bei der ersten Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignin gebildet wird, d. h. von der Ver-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 81.

wandlung desselben in Dextrin. Wird Filtrirpapier mit Schwefelsäure bei + 60° behandelt und die Säure dann wieder ausgewaschen, zuerst mit Wasser und dann mit Ammoniak, so erhält man einen membranähnlichen Körper, der beim Trocknen ein pergamentähnliches Ansehen bekommt. Poumarede und Figuier glauben, dass dieser Körper technische Anwendung werde finden können. Sie nennen ihn *Papyrin* und sie fanden ihn procentisch eben so zusammengesetzt wie Lignin, nämlich so:

Kohlenstoff	43,30	43,89	44,44
Wasserstoff	6,28	6,27	6,23
Sauerstoff	50,42	49,84	49,33.

Gallertartiger Stoff im Holz.

Gallertartiger Stoff des Holzes. Wird die oben angeführte, bei der Bereitung des Lignins erhaltene Lösung in Seifensiederlauge mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, welcher gewaschen, in Natronlauge wieder aufgelöst und von Neuem durch Salzsäure mit einem Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt wird. Zu einer weiteren Reinigung wurde er in Ammoniak aufgelöst, daraus durch Essigsäure und Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. So erhalten zeigte er sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Aus Pappelholz			Aus Buchenholz	
Kohlenstoff	43,87	43,15	43,94	43,01	43,78
Wasserstoff	6,32	6,05	6,15	6,15	5,86
Sauerstoff	49,81	50,80	49,91	50,84	50,36.

Wiewohl die procentische Zusammensetzung dieses Körpers wenig oder nicht von der der Zellensubstanz abzuweichen scheint, so unterscheidet er sich doch von dieser bedeutend in seinen Eigenschaften. Mit heissem Wasser bildet er einen Schleim, der durch Jod nicht gefärbt wird.

Unterscheidung der Baumwolle von Leinen.

Kindt [1]) gibt folgendes Verfahren an, um Baumwolle auf chemischem Wege von Leinen zu unterscheiden: Die Leinwand, welche auf Baumwollenfäden geprüft werden soll, wird zunächst durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der Appretur völlig befreit. Darauf wird ein Streifen davon zur Hälfte in gewöhnliche englische Schwefelsäure eingetaucht, und je nach der Dicke des Zeuges ½ bis 2 Minuten lang darin verweilen gelassen, wodurch diese Hälfte durchscheinend wird. Dann wird der Streifen aus der Säure herausgezogen und in Wasser gelegt, worin sich das gummiartige Zersetzungsproduct der Baumwolle auflöst, was durch gelindes Drücken mit den Fingern noch leichter geschieht. Darauf wird der Streifen einige Augenblicke in Ammoniak oder in Kalilauge getaucht, um den Rest des Zersetzungsproducts daraus wegzunehmen. Wird dann der Streifen zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet, so fehlen nun alle Baumwollenfäden darin.

Lignin-Schiesspulver.

Im Laufe dieses Jahres hat sich eine grosse Anzahl von Chemikern mit Untersuchungen über das neu entdeckte Lignin-Schiesspulver und den damit im Zusammenhang stehenden Fragen beschäftigt. Nach den mir in die Hände gekommenen wissenschaftlichen Journalen folgende: Averos [2]), Benard [3]), Barreswill [4]), Bizard, Combes [5]), Crum [6]), Cotterau [7]), Dumas [8]), Domente [9]), Flandin [10]), Fordos

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 253.
2) Compt. rend. XXIII, 874.
3) Daselbst, p. 744.
4) Daselbst.
5) Daselbst, p. 1001.
6) Philosophic. Magaz. XXX, 426.
7) Journ. de Ch. medic. III, 27. Compt. rend. XXV, 205.
8) Journ. für pract. Chemie, XL, 207.
9) Compt. rend. XXIV, 89.
10) Daselbst. XXIII, 1001.

und Gelis[1]), Gaudin[2]), Golfiere-Besseyre[3]), Gladstone[4]), Gaiffe[5]), Heckert[6]), Kindt[7]), Köttig[8]), Kerchoff[9]), Menard[10]), Otto[11]) Pless[12]), Pelouze[13]), Piobert[14]), Pettenkofer[15]), Peligot[16]), Payen[17]), Porret[18]), Reuter[19]), Ransonne[20]), Richier[21]), Schönbein[22]), Schmidt[23]), Salomon[24]), Seguier[25]), Staaf und Svanberg[26]), und Teschemacher[27]).

---

1) Compt. rend. XXIII, p. 982.
2) Daselbst XXIII, 1100.
3) Revue scientifique. XXVIII, 399.
4) Philosoph. Magaz. XXXI, 519.
5) Compt. rend. XXIV, 88.
6) Journ. für pract. Chem. XL, 257.
7) Poggend. Ann. LXX, 168.
8) Journ. für pract. Chem. XL, 198.
9) Daselbst, S. 262.
10) Compt. rend. XXIV, 89.
11) Journ. für pract. Chem. XL, 194.
12) Archiv der Pharm. L, 329.
13) Comptes rend. XXIII, 892. 1029. XXIV, 2.
14) Daselbst, XXIII, 1001.
15) Repert. für die Pharm. XLV, 68.
16) Compt. rend. XXIII, 1085.
17) Daselbst. p. 999.
18) Memoirs and Proceed. of the chemical Society. XX, 258.
19) Journ. für pract. Chem. XL, 262.
20) Philosoph. Magaz. XXX, 1.
21) Comptes rend. XXIV, 392.
22) Poggend. Ann. LXX, 320.
23) Journ. für pract. Chem. XL, 257.
24) Comptes rend. XXIII, 1117.
25) Revue scientifiq. XXVIII, 90.
26) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 165. 214.
27) Memoirs and Proceedings of the chemical Society XX, 258.

Cotterau hat über die, vor der Entdeckung des Lignin-Schiesspulvers von Schönbein, von Chemikern ausgeführten Studien und Forschungen über das Verhalten der Salpetersäure zu organischen Körpern eine geschichtliche Uebersicht geliefert, woraus hervorgeht, wie nahe man schon früher dieser Entdeckung gekommen war, nicht bloss in Betreff der Explosion der hierhergehörigen Stoffe und ihrer Anwendung als Schiesspulver, sondern auch in Rücksicht auf die Bereitungsweise selbst mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Angaben über die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses explodirenden Körpers sind in mehreren Fällen sehr verschieden, weshalb ich glaube, sämmtliche Analysen, welche damit ausgeführt worden sind, ohne Ausnahme mittheilen zu müssen, und zwar tabellarisch so aufgestellt, dass die Reihe mit der beginnt, welche den grössten Gehalt an Stickstoff gegeben hat.

	Porret u. Teschemacher		Schönbein u. Böttger		Kerchoff u. Reuter	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	22,738	20,00	27,43	28,1	24,81	24,62
Wasserstoff	2,220	2,22	3,54	3,1	2,54	2,22
Stickstoff	17,840	15,56	14,26	14,5	14,17	14,36
Sauerstoff	54,876	62,22	54,77	54,3	58,48	58,80.

Zusammensetzungsformeln:

$$C^{12}H^{8}O^{8} + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.\quad C^{9}H^{6}N^{4}O^{13}.\quad C^{24}H^{15}O^{15} + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.$$

	Svanberg u. Staaf	Crum		Gladstone	
	Gefunden	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,890	24,92	24,74	37,00	16,2
Wasserstoff	2,622	2,48	2,36	3,25	2,7
Stickstoff	13,985	13,66	14,14	13,60	12,8
Sauerstoff	57,503	58,94	59,26	56,15	58,3

Zusammensetzungsformeln:

$$C^{12}H^{7}O^{7} + 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.\quad C^{24}H^{15}O^{15} + 5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.$$

	Pless	Peligot		Pelouze	
	Gefunden	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	22,3	22,66	22,80	25,50	24,40
Wasserstoff	2,9	2,80	2,84	3,05	2,99
Stickstoff	13,5	13,41	13,61	12,80	12,34
Sauerstoff	61,3	61,13	60,75	58,65	59,27

Zusammensetzungsformeln:

$C^{12}H^{9}O^{9} + 3\ddot{\ddot{N}}$. $C^{24}H^{17}O^{17} + 5\ddot{\ddot{N}}$.

	Schmidt und Hecker		Pelouze	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,34	25,70	26,66	34,80
Wasserstoff	2,78	2,87	3,70	4,34
Stickstoff	12,50	12,54	10,36	6,77
Sauerstoff	59,38	58,80	59,28	54,09

Zusammensetzungsformeln:

$= C^{24}H^{16}O^{16} + 5\ddot{\ddot{N}}$. $C^{12}H^{11}O^{11} + 2\ddot{\ddot{N}}$.

	Ransonne		Pettenkofer	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	26,28	26,5	26,26	26,08
Wasserstoff	3,16	3,1	2,75	2,52
Stickstoff	10,20	10,2	4,52	5,10
Sauerstoff	60,36	60,1	69,47	66,10

Zusammensetzungsformeln:

$= C^{24}H^{17}O^{21} + 4\ddot{\ddot{N}}$. $C^{12}H^{7}NO^{25}$.

Bevor ich nun zur Prüfung der Formel übergehe, welche am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulver repräsentirt, glaube ich erst einige an diesem Körper bemerkte Eigenschaften und andere Verhältnisse anführen zu müssen.

Während Averos sich damit begnügte, bei der Bereitung der Schiesswolle vorzuschreiben, dass das Trocknen derselben bei einer unter $+ 100^{0}$ fallenden Temperatur geschehen müsse, und während Pelouze nur kurz bemerkt, dass dieser Körper zwischen $+ 100^{0}$ und $+ 110^{0}$ zuweilen 10 Procent an Gewicht ver-

liere, schreibt Payen ausdrücklich vor, dass derselbe zwischen + 30° und 36° getrocknet werden müsse, weil er in höherer Temperatur fortwährend an Gewicht verliere. Dieser Gewichtsverlust in höherer Temperatur ist auch von mir und Staaf beobachtet worden, aber wir haben ausserdem auch gefunden, dass dieses Schiessmaterial, gleichwie alle die Körper, welche wir mit Salpeter-Schwefelsäure behandelten und dabei explodirende Verbindungen gaben (z. B. Sägespäne, Stroh, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Mannazucker, Lakritzzucker, Gummi, Stärke u. s. w.), in der Luft allmälig etwas von der darin gebundenen Salpetersäure abgeben und zuletzt ihre explodirende Eigenschaft vollständig verlieren. Diese freiwillige Zerstörung geschieht bei jedem dieser Körper mehr oder weniger rasch, allerdings im Allgemeinen am langsamsten bei der Schiessbaumwolle, und sie ist ein wesentliches Hinderniss für ihre fabrikmässige Bereitung und längere Aufbewahrung. Werden diese Körper unter Wasser aufbewahrt, so behalten sie ihre explodirende Eigenschaft besser.

Kerchoff und Reuter haben das Verhalten in einer erhöh'ten Temperatur genauer studirt und sie haben gefunden, dass der Gewichtsverlust bei + 100° nach 2 Stunden 4,8 und nach 12½ Stunde 20,9 Procent beträgt. Nach den von ihnen ausgeführten Elementar-Analysen eines solchen explodirenden Präparats, welches mehr oder weniger an Gewicht verloren hatte, nehmen sie an, dass sowohl $C^{24}H^{17}N^{2}O^{27}$ als auch $C^{24}H^{16}N^{2}O^{30}$, $C^{24}H^{18}N^{2}O^{28}$ und $C^{24}H^{17}N^{2}O^{31}$ existiren. Sie bemerken dabei, dass die dritte dieser Formeln mit der von Pelouze für Xyloidin angegebenen übereinstimmt. Für das durch die zweite Formel ausgedrückte Präparat schlagen sie den Namen

Typhoxylin vor, und sie beabsichtigen, diesen Körper demnächst weiter zu untersuchen.

Nach Schönbein und Böttger entzündet sich die Schiessbaumwolle sogleich bei + 230°, aber erst nach 12 Secunden bei + 200°, nach 30 Secunden bei + 170°, nach 12 Minuten bei + 150°, und sie entzündet sich nicht bei + 130°. Combes, Flandin und Piobert geben dagegen an, dass sie sich zuweilen von selbst entzündet in einer Temperatur, welche weit unter + 100° liegt, selbst unter + 60°. Nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen entzündet sie sich erst bei + 204°, wenn sie in Quecksilber untergetaucht wird, welches bis zu dieser Temperatur erwärmt worden ist. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas explodirt sie bei + 195° und in Kohlensäuregas bei + 172°. Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von + 170° aus, so entzündet sie sich nicht mehr, selbst wenn man die Temperatur nachher erhöht, sondern sie scheint bei dieser Temperatur den grösseren Theil von der darin gebundenen Salpetersäure abzugeben und ohne Veränderung ihrer Form in einen andern schwach bräunlichen Körper überzugehen, der bei gelinder Berührung zu einem Pulver zusammenfällt. Auch wir haben mehrere Male bemerkt, dass sie sich in einer Temperatur entzündete, welche weit unter + 100° war. Aber dieses fand niemals statt, wenn geringere Quantitäten, z. B. einige Centigrammen davon dem Versuche unterworfen wurden, sondern immer nur bei Anwendung von ein oder mehreren Grammen. Wir glauben daher, dass die stattgefundenen Selbstentzündungen in diesen Fällen durch den Umstand verursacht worden sind, dass die trockne Schiessbaumwolle, gleichwie die meisten anderen porösen

Körper, die Eigenschaft besitzt, fremde Gase in einem ihr eigenes mehrere Male übersteigendes Volum condensiren zu können, und dass diese Condensation, wenn durch äussere Mittel keine Abkühlung stattfindet, zuweilen bei günstigen Umständen mit einer solchen Schnelligkeit geschieht, um in Folge der dadurch veranlassten Temperatur-Erhöhung Explosionen hervorzurufen.

Die von Hartig, wie es scheinen will, zuerst gemachte Beobachtung, dass sich die Schiessbaumwolle in essigsaurem Aethyloxyd auflöst, ist von Schönbein und Böttger, so wie auch von Gladstone und Richier bestätigt worden, während Payen darüber bemerkt, dass sie sich zwar dem grösseren Theil nach darin aber nicht vollständig auflöse. Nach Pelouze und Richier löst sie sich auch in essigsaurem Methyloxyd auf, und nach Vry wird sie von Aceton in grosser Menge aufgelöst.

Payen gibt an, dass sie sich in Aether auflöst und dass die Lösung beim Verdunsten einen durchsichtigen, leicht explodirenden Rückstand hinterlässt. Das Aufgelöste scheint jedoch von zwei verschiedenen Körpern ausgemacht zu werden. Gaudin zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Lignin-Schiesspulver aus zwei Körpern bestehe, einem in Aether auflöslichen und einen darin unlöslichen. Der erstere, welchen er *Etherzelin* nennt, explodirt durch den Schlag, ist sehr hygroscopisch, und bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung in Aether eine blattähnliche perlmutterähnliche Masse. Domente und Menard stellen dagegen die Löslichkeit in reinem Aether in Abrede, aber sie fanden die Schiesswolle in Alkohol-haltigem Aether einem Theil nach auflöslich, den löslichen Theil der Formel $C^{12}H^{8}O^{8} + 2\dddot{N}$ und dem unlöslichen

Theil der Formel $C^{12}H^9O^9 + 3\ddot{\bar{N}}$ entsprechend zusammengesetzt. Sie bemerken dabei, dass diese beiden Formeln zusammengelegt mit der Formel übereinstimmen, welche Pelouze für das Lignin-Schiesspulver angegeben hat. Gladstone erklärt das Lignin-Schiesspulver für unlöslich sowohl in reinem als auch in einem Alkohol enthaltenden Aether. Wird Papier mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, das neu gebildete Product mit Aether ausgezogen und über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man nach Gaudin einen durchsichtigen, pergamentähnlichen Rückstand, welcher seiner Vermuthung nach in Zukunft technische Anwendung finden dürfte.

Nach Gaudin und Otto explodirt das Lignin-Schiesspulver durch den Schlag, aber Schönbein und Böttger behaupten, dass es nicht durch Reiben explodirt.

Averos gibt an, dass sich das Lignin-Schiesspulver beim Probeschiessen gegen ein Pendel nach einer Mittelzahl $2\frac{4}{5}$ Mal stärker wie gewöhnliches Schiesspulver gezeigt habe. Seguier behauptet jedoch, dass die Stärke 6 Mal grösser sei, und Köttig gibt an, dass sich die Wirkung beim Sprengen von Felsen 6 bis 11 Mal so gross herausgestellt hätte, wie die von gewöhnlichem, von ihm früher zu demselben Endzweck angewandten Schiesspulver. Averos empfiehlt das Lignin-Schiesspulver vor der praktischen Anwendung in eine Lösung von Salpeter einzutauchen, um das Explosionsvermögen desselben dadurch bedeutend zu vergrössern, und Pelouze und Bizard halten eine Lösung von chlorsaurem Kali dazu für noch zweckmässiger. Zu den Uebelständen bei der praktischen Anwendung zählt Averos, dass es bei der Explosion viel Wasser (und Stickoxyd S — g)

hervorbringt, wozu ausserdem noch der von Golfiere-Besseyre bemerkte Umstand kommt, dass es nach einem starken Zusammenpressen sehr unvollständig abbrennt.

Seguier hat gefunden, dass die Schiessbaumwolle, wenn man sie in verschiedene Salzlösungen taucht und wieder trocknet, beim Abbrennen verschieden gefärbte Flammen hervorbringen kann, wodurch dieser Körper in der Feuerwerkerei sehr brauchbar werden wird, um so viel mehr, da die Entzündlichkeit derselben dadurch nur unbedeutend vermindert wird.

Payen glaubt, gleichwie ich und Staaf, dass Gemische von Schwefelsäure mit Salpetersäure oder mit salpetriger Säure bei der Bereitung des Lignin-Schiesspulvers verschiedene explodirende Körper hervorbringen, und Morin soll selbst durch Schiessversuche gefunden haben, dass die mit der letzteren erhaltenen Präparate in der Wurfkraft nachstehen. Da Payen anführt, dass sich das mit $\dddot{N}$ bereitete Präparat in Schwefelsäure ohne Gas-Entwickelung auflöse, dass aber das mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ bereitete beim Auflösen darin eine bedeutende Quantität von Gas entwickele, so glaube ich hier Kerchoff's Angabe mittheilen zu müssen, nach welcher sich die Schiessbaumwolle bei $+ 100^0$ in Schwefelsäure auflöst, dass sich die Lösung allmälig braun färbt, und dass die Gase, welche dabei entwickelt werden, hauptsächlich Kohlensäuregas und Stickoxydgas sind, während in der Lösung ein eigenthümlicher, färbender, organischer Körper zurückbleibt.

Um die im Handel vorkommende Schiessbaumwolle von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden zu kön-

nen, hat man in England und Frankreich verordnen wollen, dass die erstere gefärbt werden solle. Gaiffe hat ein Unterscheidung-Merkmahl in der Eigenschaft erkannt, dass sie beim Reiben zwischen den Fingern elektrisch wird, und dass sie dabei im Dunkeln selbst Funken von sich gibt, welche, wenn die Schiessbaumwolle frisch bereitet worden ist, weit bemerkbarer sind, wie die, wenn man eine Katze im Dunkeln streicht. Nach Kindt zeigt sich die Schiessbaumwolle unter einem Mikroscope bei Anwendung von polarisirtem Lichte verschieden von roher Baumwolle. Betrachtet man nämlich so die rohe Baumwolle, so erscheinen alle Fäden hell und mit einem schönen Farbenspiel, selbst bei dem dunkelsten Lichte, während die Fäden der Schiessbaumwolle sehr wenig hell werden und keine oder nur schwache Farben zeigen. Nach demselben können sie auch dadurch unterschieden werden, dass wenn man sie mit einer Lösung von Kaliumbijodür durchfeuchtet und nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure (1 und 4 Wasser) hinzufügt, die rohe Baumwolle blau und die Schiessbaumwolle gelb wird.

Von dem Xyloidin unterscheidet sich das Lignin-Schiesspulver nach Schönbein und Böttger dadurch, dass sich das Xyloidin in concentrirter Essigsäure auflöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird. Von Salzsäure und Salpetersäure wird dasselbe im Sieden ohne Farbe aufgelöst aber aus diesen Lösungen nicht durch Wasser wieder niedergeschlagen. Das Xyloidin wird theilweise von Alkohol und vollständig von Alkohol-haltigem Aether aufgelöst. Es entzündet sich bei + 180° und verbrennt langsam. Alle diese Umstände finden nicht bei dem Lignin-Schiesspulver statt. Vry

und Cotterau glauben, dass Lignin-Schiesspulver durch Schwefelsäure aus einer Lösung von Xyloidin in Salpetersäure niedergeschlagen werde.

Schmidt und Heckert geben an, dass 1 Gramm Lignin-Schiesspulver 588 Cub. Centimeter Gas liefert, zusammengesetzt nach einem Mittel von 4 angestellten Versuchen in 100 Volumen aus 20,8 Volumen Kohlensäuregas, 17,2 Stickoxydgas, 37,6 Kohlenoxydgas, 4,0 Stickgas, 4,6 Kohlenwasserstoffgas und 15,8 Wassergas. Porret und Teschemacher haben ebenfalls ähnliche Versuche ausgeführt, und als Resultat derselben geben sie an, dass 52,33 Grain Lignin-Schiesspulver 100 Cubic Zoll Gas hervorbringen, zusammengesetzt aus 14,286 Procent Kohlensäure, 35,715 Procent Stickoxyd, 35,715 Kohlenoxyd, 7,143 Procent Stickgas und 7,143 Procent Cyan. Auch Dumas bemerkt, dass Cyan unter den Detonationsproducten vorkomme, und Fordos und Gelis haben das Vorhandensein des Cyans in den gasförmigen Producten dadurch bestätigt, dass sie das bei der Detonation hervorgebrachte Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leiteten.

In Betreff der Frage: wie viel Schiessbaumwolle aus einer bestimmten Quantität Baumwolle erhalten wird, sind sehr verschiedene Angaben gemacht worden. Nämlich aus 100 Theilen Baumwolle werden nach Golfiere-Besseyre 158, nach Schmidt und Heckert 169, nach Gladstone 170,6 bis 175,47, nach Pelouze 175,13, nach Kerchoff 176, nach mir und Staaf 176,45 und nach Crum 177,9 Theile Schiessbaumwolle erhalten. Ausserdem haben ich und Staaf untersucht, wie viel von dem explodirenden Körper erhalten wird, wenn man verschiedene andere,

sowohl Lignin enthaltende als auch Lignin-freie Stoffe mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt.

Was die Bereitungskosten der Schiessbaumwolle anbetrifft, so berechnet Pelouze nach den Kosten der rohen Materialien in Paris 317 Francs für 170 Kilogrammen Schiessbaumwolle, aber Golfiere-Besseyre berechnet sie höher, nämlich 5¾ Francs für 1 Kilogramm.

Als eine eigne Curiosität habe ich zu erwähnen, dass Benard und Barreswill geglaubt haben, dass Lignin-Schiesspulver auch auf seine ernährende Kraft untersuchen zu müssen, wobei sie jedoch fanden, dass es nicht als Nahrungsmittel angewandt werden kann, indem es durch den Darmkanal vollkommen unverändert hindurchgeht.

Der in Berzelius' Jahresberichte XXVII, S. 417, von mir angeführte Umstand, dass aus der Lösung des Lignin-Schiesspulvers in Salpetersäure ein verschiedener Körper ausgefällt werde, ist von Gladstone zum Gegenstande einer genaueren Bestimmung gemacht worden. Derselbe hat gefunden, dass der Körper, welcher in der angeführten Art ausgefällt wird, eine Zusammensetzung hat, welche mit der Formel $C^{24}H^{17}O^{17} + 3\ddot{\bar{N}}$ ausgedrückt werden kann. Er löst sich sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Salpetersäure, und wird die Lösung in der letzten Säure mit Schwefelsäure versetzt, so kehrt er wieder zu Lignin-Schiesspulver zurück.

Das Verhalten des Lignin-Schiesspulvers gegen Kali ist von Kerchoff[1]) genauer studirt worden. Eine Lösung von Kali in Wasser löst das Lignin-Schiesspulver schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur

1) Jahrb. für pract. Pharm. XL, 284.

auf, wiewohl diese Lösung beim Erwärmen rascher stattfindet. Kerchoff glaubt, dass in der Lösung verschiedene Körper gebildet werden, je nach der verschiedenen Temperatur bei der Lösung. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure im geringen Ueberschuss versetzt, so entwickelt sich daraus eine reichliche Menge von Stickoxydgas, und darauf bewirkt essigsaures Bleioxyd darin einen schwachen gelben Niederschlag, nach dessen Abfiltriren durch basisches essigsaures Bleioxyd ein neuer Niederschlag hervorgebracht wird. Bei einem Versuche, wo die Temperatur bei der Lösung etwas höher gewesen war, wurde ein Blei-Niederschlag erhalten, der nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine saure Lösung gab, deren Reactionen einer Lösung von Weinsäure sehr ähnlich waren, und welche beim Verdunsten einen Rückstand gab, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^8	33,86	34,04
H^5	3,56	3,55
O^{11}	62,58	62,41

$= C^4H^2O^5\dot{H} + C^4H^2O^5$. Diese Säure ist demnach eben so zusammengesetzt, wie Fremy's Tartrelsäure.

Bei der Analyse des Niederschlags, welchem basisches essigsaures Bleioxyd hervorbrachte, wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	7,37	7,36
H^6	0,66	0,61
O^{15}	12,32	12,26
$\dot{P}b^7$	79,65	79,77

$= \dot{P}bC^4H^2O^5 + 2(\dot{P}b^3C^4H^2O^5)$, entsprechend also einer Verbindung von 1 Atom neutralem weinsaurem

Bleioxyd mit 2 Atomen dreifach-basischem weinsaurem Bleioxyd.

Ein anderes Mal zeigte sich der durch neutrales essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	14,06	14,11	14,15
H^2	1,21	1,15	1,18
O^4	18,87	18,88	18,87
$\dot{P}b$	65,86	65,86	65,80,

also gerade so zusammengesetzt, wie citronensaures Bleioxyd. Kerchoff hat diese Niederschläge besonders auf einen Gehalt an Stickstoff geprüft, aber diesen nicht darin gefunden.

Welche ist nun die Formel, durch welche die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulvers repräsentirt wird? Aus der oben angeführten tabellarischen Uebersicht ersehen wir, dass fast jeder Chemiker eine eigne Formel für diesen Körper vorgeschlagen hat. Ausser den Verschiedenheiten, welche mehrere der untersuchten Producte herausgestellt haben, theils dadurch, dass die analytischen Methoden nicht immer gut waren, und theils dadurch, dass die fraglichen Körper zuweilen auch eine eingemengte Verbindung von salpetriger Säure enthalten konnten, zeigt sich auch noch eine bedeutende Schwierigkeit in dem Umstande, dass man noch keine genügende Methode gefunden hat, nach welcher man sich von der Reinheit des Präparats überzeugen kann, und dieses um so viel weniger, da eine Auflösung des Lignin-Schiesspulvers in Alkohol-haltigem Aether oder in concentrirter Salpetersäure keineswegs Sicherheit verschafft, ob das daraus wieder erhaltene Präparat, wenn man die erstere Lösung verdunstet oder die letztere durch

Wasser ausfällt, sich noch in seinem primitiven Zustande befindet.

Wir haben jedoch eine Art Sättigungscapacität für die Verbindung, bestehend in der Gewichtsvermehrung, welche die Baumwolle bei ihrer Verwandlung in Lignin-Schiesspulver erfährt. Wird hierbei in Betracht gezogen, dass die Gewichtsvermehrung bei der quantitativen Bestimmung eher ein wenig zu gering als zu gross gefunden wird, so folgt, dass die Formel, welche für die Zusammensetzung erhalten wird, zugleich auch bei der Erklärung der Metamorphose des Lignins in Lignin-Schiesspulver eine wenigstens eben so grosse, wenn nicht noch grössere Gewichtsvermehrung, als die grösste gefundene, einschliessen muss. Crum, so wie ich und Staaf haben diese Gewichtsvermehrung am grössten gefunden, nämlich 176,45 und 177,9 Theile Lignin-Schiesspulver aus 100 Theilen Baumwolle. Ausserdem haben die Versuche ergeben, dass bei der Verwandlung der Baumwolle keine Oxydation von Kohlenstoff stattfindet, und dass auch keine Lösung von einem Kohle-haltigen Körper gebildet wird. Daraus scheint zu folgen, dass der ganze Process darin besteht, dass eine gewisse Anzahl von Wasseratomen aus dem Lignin austritt und dass dafür gewisse Atome von Salpetersäure in die Verbindung eintreten. Legen wir diese Momente zu Grunde, so scheint mir die grösste Wahrscheinlichkeit für die Annahme der Formel vorzuliegen, welche Crum zuerst angab, und welche verlangt, dass die erwähnte Gewichtsvermehrung 78,34 beträgt, wenn das Lignin nach der Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$ zusammengesetzt ist, aber 78,9, wenn die Formel des Lignins $= C^{24}H^{20}O^{20}$ ist. Die Formel $C^{24}H^{14}O^{14} + 6\ddot{\ddot{N}}$,

oder vielmehr $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\dddot{N}$ ist also die, welche meiner Meinung nach vor der Hand am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulvers ausdrückt. Pelouze's Formel = $C^{24}H^{17}O^{17} + 5\dddot{N}$ entspricht einer Gewichtsvermehrung von nur 74,9, also viel weniger als gefunden wurde, ein Umstand, welcher nach dem, was ich vorhin angeführt habe, nicht leicht bei dem fraglichen Gegenstande als wahrscheinlich angenommen werden kann. Ob der Körper $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\dddot{N}$ selbst wieder zusammengesetzt ist und aus 1 Atom $C^{4}H^{3}O^{3} + \dddot{N}$ und 2 Atomen von $C^{4}H^{2}O^{2} + \dddot{N}$ besteht, ist eine Frage, welche gegenwärtig noch nicht entschieden werden kann, die aber doch durch genauere Analysen des Theils von dem Lignin-Schiesspulver, welcher in Alkoholhaltigem Aether unauflöslich ist, wird beantwortet werden können. Wird nun diese Formel für das Lignin-Schiesspulver und für das Lignin die Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$ angenommen, so besteht die Bildung des ersteren aus dem letzteren darin, dass 7 Atome Wasser aus dem Lignin austreten und dafür an deren Stelle 6 Atome Salpetersäure eintreten, woraus dann 2 Atome Lignin-Schiesspulver hervorgehen. Wird aber angenommen, dass das Lignin eine der Stärke analoge Zusammensetzung habe, was jedoch nach den genauesten darüber angestellten Analysen nicht der Fall zu sein scheint, so besteht der Process darin, dass eben so viele Atome Wasser austreten, als von Salpetersäure dafür wieder eintreten, und dann muss die Gewichtszunahme = 78,9 betragen.

Um jedoch die hier von mir angenommene Formel für das Lignin-Schiesspulver noch weiter zu bestätigen, so dürfte es mir erlaubt sein, hier noch ei-

nige Versuche anzuführen, welche ich und Staaf mit dem explodirenden Körper ausgeführt haben, welcher durch Behandlung von Stärke mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird. Reibt man Kartoffelstärke mit diesem Säure-Gemisch zusammen, und wird die dadurch erhaltene Masse mit vielem Wasser behandelt, so scheidet sich ein pulverförmiger Körper ab, welcher, mit Ausnahme der Textur, die grösste Aehnlichkeit mit dem Lignin-Schiesspulver besitzt, so dass wir ihn auch, gleichwie Vry und Cotterau, als damit identisch betrachten. Bei der Analyse desselben haben wir darin 24,337 Procent Kohlenstoff und 2,758 Procent Wasserstoff gefunden. Ausserdem haben wir gefunden, dass 100 Theile Stärke bei 3 Versuchen 177,5, 179,3 und 179,5 Theile von dem explodirenden Körper geben. Das Mittel davon ist 178,8. Ist nun die Stärke nach der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ zusammengesetzt, und geht sie durch die angeführte Behandlung in $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\dddot{N}$ über, so muss die Gewichtsvermehrung = 78,9 betragen, was mit dem gefundenen Resultat, so genau wie möglich übereinstimmt.

Allerdings entsteht noch dadurch eine Frage, dass bei diesem Processe mehrere Körper gebildet werden können, welche 1, 2 und 3 Atome Salpetersäure enthalten; aber da wir vor der Hand kein Mittel in Händen haben, durch welches sie von einander getrennt werden können, so glaube ich, dass noch keine andere Verbindung als zuverlässig bekannt und bestimmt angesehen werden kann, wie die, welche die grösste Quantität von Salpetersäure, nämlich $3\dddot{N}$ enthält.

Nitrosaccharin. Die früher von mir und Staaf[1]) bemerkte explo-

1) Berzelius Jahresb. XXVII, 389.

dirende Verbindung, welche beim Behandeln des Rohrzuckers mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, ist von Schönbein[1]) genauer beschrieben worden. Dieses *Nitrosaccharin* ist klebrig, farblos, geruchlos, und hat einen bitteren Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, aber es löst sich in siedendem, und diese Lösung bleibt beim Erkalten klar. Wird diese Lösung mit Indigolösung und dann mit Schwefelsäure versetzt, so wird die blaue Farbe zerstört. Sie färbt mit Jodkalium vermischten Kleister blau, scheidet Jod aus Jodkalium ab, und verwandelt Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid. Verdunstet man die Lösung bis zur Trockne, so löst sich der Rückstand nachher grösstentheils in Wasser wieder auf. Von Alkohol, Aether und fetten Oelen wird das Nitrosaccharin aufgelöst. Wird dieser Körper erhitzt, so geht zuerst Wasser weg, darauf entwickeln sich in höherer Temperatur rothbraune Dämpfe von salpetriger Säure, und in noch höherer Temperatur explodirt derselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn langsam unter Entwickelung eines sauren Geruchs auf, und wird die Lösung dann mit Wasser verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, aber es wird Stickoxyd freigemacht. Concentrirte Salpetersäure löst ihn leicht auf, selbst in der Kälte, und durch Wasser wird er daraus wieder abgeschieden. In der Wärme entwickelt diese Lösung salpetrige Säure. Kali löst ihn in der Kälte nicht auf, aber in der Wärme löst es ihn in grosser Menge, und die Lösung nimmt eine rothbraune Farbe an.

Sobrero[2]) hat diese Verbindung analysirt, aber er hat darüber nichts anderes angegeben, als dass

---

1) Poggend. Ann. LXX, 100.
2) Comptes rend. XXIV, 249.

ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{12}H^{9}O^{9} + 2\ddot{\ddot{N}}$ ausgedrückt werde.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf Milchzucker.

Nach zwei von mir und von Staaf[1]) ausgeführten Analysen der explodirenden Verbindung, welche durch die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Milchzucker hervorgebracht wird, und wobei wir darin fanden:

Kohlenstoff	24,445	24,432
Wasserstoff	2,571	2,460,

will es scheinen, wie wenn dieselbe der analog sei, welche durch eine ähnliche Behandlung der Stärke erhalten wird, so dass sie also salpetersaures Lignin ist. Diese beiden Körper sind einander sehr ähnlich.

Nitromannit.

Die Verbindung, welche durch Behandlung von Mannazucker mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, und welche bis auf Weiteres *Nitromannit* genannt werden mag, ist von mir und Staaf[2]), so wie von Domente und Menard[3]), aber mit verschiedenen Resultaten analysirt worden:

	Svanberg und Staaf		Domente und Menard	
	a	b	a	b
Kohlenstoff	19,845	19,007	17,3	17,1
Wasserstoff	2,054	2,163	1,8	1,9
Stickstoff	—	—	17,5	17,0.

Unsere Analyse stimmt mit der Formel $C^{12}H^{9}O^{9} + 4\ddot{\ddot{N}}$ überein, und die der französischen Chemiker entweder mit $C^{12}H^{7}O^{7} + 5\ddot{\ddot{N}}$, welche Formel von diesen angenommen worden ist, oder mit $C^{12}H^{8}O^{8} + 5\ddot{\ddot{N}}$, welche Formel von mir nach ihren Resultaten berechnet worden ist. Ich will hier die nach den Formeln

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 171.
2) Daselbst, p. 172.
3) Compt. rend. XXV, 390.

berechneten Zahlen anführen und damit die genauere Erforschung des Verhaltens der Zukunft anheimstellen:

	$C^{12}H^9O^9+4\ddot{N}$	$C^{12}H^7O^7+5\ddot{N}$	$C^{12}H^8O^8+5N$.
Kohlenstoff	19,54	17,80	17,42
Wasserstoff	2,43	1,72	1,93
Stickstoff	15,18	17,29	16,91
Sauerstoff	62,85	63,19	63,74.

Sobrero[1]) gibt von dem Nitromannit an, dass es durch einen Schlag gewaltsam explodirt, und dass dieser Körper brauchbar zu werden scheine, um dadurch das knallsaure Quecksilberoxyd in den Zündhütchen zu ersetzen. Nach eigner Erfahrung und in Folge eines Zufalls, welcher für mich hätte sehr gefährlich werden können, kann ich die gewaltsame Explosion dieses Körpers bestätigen.

Nitroglycerin.

Nitroglycerin, ein Körper, welcher durch Behandlung einer syrupdicken Glycerinlösung mit Salpeter-Schwefelsäure hervorgebracht wird, ist von Sobrero[2]), so wie auch von mir und Staaf[3]) beschrieben worden. Es ist ein ölartiger Körper, löst sich in Alkohol und in Aether auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Von Kali wird er angegriffen und, wiewohl sehr schwierig, aufgelöst.

Nitroglycyrrhizin.

Durch Behandlung von Lakritzzucker mit Salpeter-Schwefelsäure haben ich und Staaf[4]) ein Nitroglycyrrhizin erhalten, aber ohne dasselbe genauer zu untersuchen.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf verschiedene Körper.

Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden habe ich hier einige Versuche zu erwähnen, welche von

1) Comptes rend. XXV, 121.
2) Daselbst, XXIV, 247.
3) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 4.
4) Daselbst, IV, 214.

Cahours[1]) angestellt worden sind, um das Verhalten der Salpeter-Schwefelsäure zu gewissen anderen Körpern zu studiren. Bis jetzt hat er jedoch nur allgemeine Resultate darüber angegeben, aber nicht die Einzelheiten davon specieller mitgetheilt, so dass ich wahrscheinlich Gelegenheit bekommen werde, im nächsten Jahresberichte auf die von ihm vollendetere Arbeit wieder zurückzukommen. Aber da er doch schon eine Reihe von neuen Erscheinungen vorgelegt hat und die Arbeit ohne Zweifel interessant zu werden scheint, so glaube ich doch nicht versäumen zu dürfen, das Wenige was er bis jetzt bekannt gemacht hat, mitzutheilen.

Auf spirsaures Methyloxyd.

Tropft man spirsaures (salicylsaures) Methyloxyd in kalte Salpeter-Schwefelsäure, so bekommt man eine orangegelbe, völlig durchsichtige Flüssigkeit, woraus, wenn man sie mit ihrem 10fachen Volum Wasser verdünnt, ein hellgelber, schwerer Körper niederfällt, der sich selbst in warmem Wasser nur höchst schwierig auflöst, aber dagegen leichter in Alkohol und in Aether, und welcher aus diesen Lösungen in sehr blassgelben, krystallinischen Schuppen krystallisirt erhalten wird. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C^{16}\text{H}^{6}O^{4} + 2\ddot{\ddot{\text{N}}}$, welche jedoch von Cahours mit $C^{16}\left.\begin{matrix}\text{H}^{6}\\ \ddot{\ddot{\text{N}}}^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}$ gegeben wird, indem er ihn als ein spirsaures Methyloxyd betrachtet, worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Untersalpetersäure ausgewechselt worden sind. Lässt man die Salpeter-Schwefelsäure längere Zeit darauf einwirken, so bekommt man eine andere Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel

1) Compt. rend. XXIV, 553.

$C^{16}H^{5}O^{3} + 3\ddot{\ddot{N}}$ ausgedrückt wird. Kaustisches Kali zersetzt diese beiden Producte, und man erhält dabei einen mit der Pikrinsalpetersäure isomerischen Körper, der sich aber in seinen Eigenschaften vollkommen davon unterscheidet.

Auf Anisinsäure.

Wird die mit dem spirsauren Methyloxyd metamerische Anisinsäure mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so bekommt man eine Säure $= C^{16}H^{5}O^{3} + 3\ddot{\ddot{N}}$, welche mit Kali und mit Ammoniak sehr schöne Salze bildet. Salpetersäure allein bringt durch ihre Einwirkung auf die Anisinsäure nur Indigsalpetersäure hervor.

Auf Benzoësäure.

Bei der Behandlung von Benzoësäure mit der 12 bis 15fachen Gewichtsmenge Salpeter-Schwefelsäure in gelinder Wärme hat Cahours einen krystallinischen Körper bekommen, welcher nach der Formel $C^{14}H^{4}O^{2} + 2\ddot{\ddot{N}}$ zusammengesetzt ist. Die bereits schon bekannte Benzoësalpetersäure ist bekanntlich $= C^{14}H^{4}O^{2} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$.

Auf Cuminsäure.

Cuminsäure bringt bei der Behandlung mit rauchender Salpeter-Schwefelsäure einen nach der Formel $C^{20}H^{11}O^{3} + \ddot{\ddot{N}}$ zusammengesetzten Körper hervor, während dagegen Salpeter-Schwefelsäure damit ein Product gibt, welches nach der Formel $C^{20}H^{10}O^{2} + 2\ddot{\ddot{N}}$ zusammengesetzt ist.

Auf Spirsäure.

Wird Spirsäure (Salicylsäure) in der Kälte mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so erhält man Indigosalpetersäure (Nitrosalicylsäure); erhöht man dabei die Temperatur, so tritt eine heftige Einwirkung ein, und man erhält dann Pikrinsalpetersäure (Nitrophenissäure), unter Entwickelung von Kohlensäure.

Auf Benzoen.

Behandelt man Benzoen (Berzelius' Toluin) mit Salpeter-Schwefelsäure, so bekommt man nach eini-

gen Minuten einen Körper, welcher nach der Formel $C^{14}H^6N^2O^8$ zusammengesetzt ist, und welchen schon Deville durch Behandlung des Benzoens mit blosser Salpetersäure hervorbrachte, wozu aber ein anhaltendes Kochen erforderlich war.

Auf Oenol. Bei der Behandlung von Oenol (Mesitylen) mit Salpeter-Schwefelsäure wird fast augenblicklich ein krystallinischer Körper hervorgebracht, der in gelinder Wärme sublimirt werden kann und dann feine weisse Nadeln bildet. Die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel $C^6H^3NO^4$ vorgestellt werden.

Cahours ist der Ansicht, dass alle angeführten Producte Untersalpetersäure, $\ddot{\ddot{N}}$, enthalten, und er glaubt diese Ansicht durch die Zusammensetzung der beiden zuletzt angeführten Körper unterstützen zu können, indem sie nicht so viel Sauerstoff enthalten, als zur Bildung von Salpetersäure erforderlich ist. In Uebereinstimmung mit den Substitutions-Ansichten erklärt er dann den chemischen Process ihrer Bildung als darin bestehend, dass 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent $\ddot{\ddot{N}}$ ausgewechselt wird. Dabei entsteht jedoch die Frage: welche Beweise sind vorhanden, dass sie nicht $\ddot{\ddot{N}}$ enthalten? Aber Vermuthungen darüber haben keinen Werth, so lange uns diese Körper in Rücksicht auf ihre Eigenschaften und Metamorphosen-Producte unbekannt sind.

Auf Cumen. Zuletzt theilt Cahours mit, dass er durch Behandlung des Cumins mit rauchender Salpetersäure einen Körper erhalten habe, welchen er *Nitrocumen* nennt, während durch Behandlung desselben mit Salpeter-Schwefelsäure ein anderer Körper gebildet werde, welchen er *Binitrocumen* nennt. Und durch

Behandlung dieser beiden Producte mit Schwefelammonium hat er zwei neue Basen dargestellt, welche er *Cumin* und *Nitrocumin* nennt, von denen die letztere mit Säuren salzartige Verbindungen gibt, welche krystallisiren.

Cumin und Nitrocumin.

Fette. Cocinsäure

Zufolge der Formel $C^{27}H^{27}O^{4}$, welche Bromeis für die Cocinsäure angegeben hat, würde diese Säure in der von Dumas für einen Theil der fetten Säuren aufgestellten Reihe zwischen die Myristinsäure und Laurostearinsäure zu stehen kommen, und ausserdem zufolge Dumas' Beobachtung, nach welcher der Schmelzpunkt um 5—6 Grad niedriger ist für jede 2 Atome $C^{2}H^{2}$, welche darin enthalten sind, einen um 14° niedrigeren Schmelzpunkt haben, als für sie beobachtet ist. Saint-Evre [1]) hat diese Abweichung bemerkt und desshalb eine genaue Untersuchung darüber ausgeführt. Er hat dabei gezeigt, dass man bis jetzt noch kein reines Product dargestellt und untersucht hatte. Durch Umkrystallisirungen der Säuren aus Alkohol, welche bei der Verseifung der Cocosnussbutter und nachheriger Abscheidung erhalten werden, konnte er keine Oel-freie, reine Cocinsäure erhalten. Aber als er dann die auf diese Weise schon theilweise gereinigte Säure in Bleisalz verwandelte, aus diesem das ölsaure Bleioxyd mit Aether auszog, das ungelöst gebliebene cocinsaure Bleioxyd in der Wärme mit Weinsäure zersetzte, und die dabei abgeschiedenen fetten Säuren mit Alkohol umkrystallisirte, so bekam er reine Cocinsäure, aber in so geringer Menge, dass sie nicht mehr als 7—8 Theile von 600 Th. Cocosnussbutter betrug.

Die Cocinsäure krystallisirt aus ihrer Lösung in

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 91.

Alkohol beim Erkalten in farblosen, sternförmig zusammen gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei + 34,07 und ist geruchlos. Schmilzt man sie längere Zeit und stellt man sie dann in einen luftleeren Raum, so erstarrt sie zu einer farblosen, harten, spröden Masse. Sie ist flüchtig, wiewohl nur in einem Strom von einem anderen Gase. Ihre Zusammensetzung ist $C^{22}H^{21}O^{3} + \dot{H}$ und das berechnete Atomgewicht = 2214,62.

	Gefunden			Berechnet
C^{22}	70,97	70,88	70,90	70,96
H^{22}	11,88	11,88	11,89	11,82
O^{4}	17,15	17,24	17,11	17,20.

Diese Formel ist durch die Analyse von *cocinsaurem Aethyloxyd* bestätigt worden. Diese Aetherart wird leicht gebildet, wenn man Salzsäuregas in eine warme Lösung von Cocinsäure in Alkohol einleitet, indem sich dabei der Aether abscheidet, welcher dann gewaschen wird, zuerst mit reinem und darauf mit ammoniakalischem Wasser, und darauf trocknet man ihn über Chlorcalcium. Er bildet eine schwach gelbe Flüssigkeit, die nach Aepfel riecht und einen süssen Geschmack hat. Seine Zusammensetzung ist = $C^{4}H^{5}O + C^{22}H^{21}O^{3}$.

	Gefunden		Berechnet
C^{26}	73,15	72,83	72,86
H^{26}	12,22	12,18	12,14
O^{4}	14,63	14,99	14,97.

Cocinsaures Silberoxyd wird durch doppelte Zersetzung bereitet. Es löst sich leicht in Aether auf aber wenig in Alkohol, bildet beim Niederschlagen weisse, schneeähnliche Flocken, und schmilzt bei + 55°. Die Zusammensetzung ist = $C^{22}H^{21}O^{3} + \dot{A}g$, wie aus der folgenden Analyse zu ersehen ist:

	Gefunden	Berechnet
C^{22}	44,85	45,04
H^{21}	7,29	7,17
O^{4}	11,27	10,93
Ag	36,59	36,86.

Bei zwei anderen Analysen fiel der Gehalt an Silberoxyd zu 36,66 und 36,77 Procent aus, wovon das Mittel = 36,673 ist, was für die Säure ein Atomgewicht von 2230,7 gibt, was nahe mit dem theoretischen übereinstimmt.

Cocinon.

Durch Destillation von cocinsaurem Kalk hat Saint-Evre ein *Cocinon* darzustellen versucht. Er bekam dabei eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche durch Kochen zersetzt zu werden schien. Die Analyse stimmte einigermaassen mit der Formel $C^{21}H^{21}O$ überein:

	Gefunden	Berechnet
C^{21}	79,73	80,12
H^{21}	12,90	13,54
O	7,37	6,34.

Säure des Ricinusöls.

Das *Ricinusöl* ist von mehreren Chemikern zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Ich will zunächst die Resultate anführen, zu welchen Saalmüller [1]) unter der Leitung von Will gekommen ist, weil dieser Chemiker die ausführlichste Untersuchung damit ausgeführt hat.

Verseift man das Ricinusöl mit einem fixen Alkali und scheidet man darauf die fetten Säuren durch Salzsäure ab, so setzt sich aus dieser ein fester Körper ab, wenn man sie in einer niedrigeren Temperatur stehen lässt. Durch Umkrystallisation mit Alkohol wird dann die feste fette Säure erhalten, welche Bussy

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 108.

und Lecanu *Margaritinsäure* nennen, und welche bei + 74° schmilzt. Saalmüller hat gefunden, dass verschiedene Sorten von Ricinusöl ungleiche, aber immer nur geringe Quantitäten von dieser fetten Säure liefern, und dass die bei verschiedenen Bereitungen erhaltene Säure eine sehr verschiedene Zusammensetzung ergeben habe. Bei einer Bereitung war diese fast völlig gleich mit der der Talgsäure, während sie ein anderes Mal mit der der Palmitinsäure übereinstimmte. Der Schmelzpunkt der Palmitinsäure ist jedoch bedeutend niedriger, nämlich = 60bis 62°.

Der von den vorhin angeführten Säuren befreite Theil der fetten Säuren aus dem Ricinusöl wurde mit Baryt verbunden, das Barytsalz durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol gereinigt und darauf mit Salzsäure zersetzt, wobei dann reine Ricinölsäure erhalten wurde. Diese Säure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine syrupdicke hellgelbe, geruchlose Flüssigkeit, welche stark und unangenehm schmeckt, bei + 15° ein specif. Gewicht von 0,940 hat, und bei — 6 bis 10° erstarrt. Von Aether und Alkohol wird sie mit grösster Leichtigkeit aufgelöst, und wird die Lösung in Alkohol mit kohlensauren Alkalien behandelt, so wird aus diesen Kohlensäure ausgetrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur soll sie keinen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Durch trockne Destillation wird sie zersetzt, aber unter den Destillations-Producten befindet sich keine Fettsäure. Saalmüller berechnet dafür die Formel $C^{38}H^{35}O^{5} + \dot{H}$ nach den folgenden Resultaten seiner Analysen:

	Gefunden			Berechnet
C^{38}	73,06	73,16	73,45	73,08
H^{36}	11,68	11,59	11,51	11,54
O^{6}	15,26	15,25	15,04	15,38

Beim Erhitzen mit Bleioxyd verlor dieses Hydrat der Ricinusölsäure bei zwei Versuchen 3,6 und 2,9 Procent Wasser. Die nach der Formel $C^{38}H^{35}O^{5}$ berechnete wasserfreie Säure würde dann in Procenten enthalten:

C^{38}	75,25
H^{35}	11,55
O^{5}	13,20.

Fast alle ricinölsauren Salze sind krystallisirbar und in Spiritus auflöslich. Der grössere Theil davon löst sich auch in Aether auf. Sie sollen aus der Luft keinen Sauerstoff aufnehmen.

Das *Barytsalz* schiesst aus seiner Lösung in Alkohol in weissen, hart anzufühlenden Blättern an. Die Zusammensetzung ist zu $\dot{B}aC^{38}H^{35}O^{5}$ berechnet worden nach den folgenden Resultaten von Analysen:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	59,93	59,67	59,60	60,03	60,06
H^{35}	9,32	9,33	9,60	9,26	9,24
O^{5}	10,52	10,67	10,55	10,60	10,47
$\dot{B}a$	20,23	20,33	20,25	—	20,23.

Die Bereitung eines Silbersalzes von constanter Zusammensetzung soll nach Saalmüller nicht glücken, denn wenn man versucht, den käsigen Niederschlag, welchen ricinölsaures Ammoniumoxyd in salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, so löst sich nur ein geringer Theil auf, während der grössere Theil davon in Folge einer stattgefundenen Reduction schwarz gefärbt ungelöst zurückbleibt. Bei der Analyse eines Niederschlags, zu dessen Bereitung das angewandte ricinölsaure Ammoniumoxyd mit vielem freien Ammoniak versetzt worden war, wurde folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden			Berechnet
C^{38}	54,01	53,76	54,31	54,41
H^{35}	8,42	8,32	8,68	8,37
O^{5}	—	—	—	9,54
Ȧg	27,49	27,49	—	27,68.

Im Uebrigen hat Saalmüller die Salze dieser Säure mit Strontian, Talkerde und Zinkoxyd in so weit analysirt, dass er darin die Quantität der Basen bestimmte. Die Salze von Kalk und Bleioxyd wurden vollständig analysirt. Ricinölsaures Aethyloxyd wurde auf die Weise bereitet, dass er Salzsäuregas in eine Lösung der Ricinölsäure in absolutem Alkohol leitete, und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnte, wobei es sich abschied. Es ist eine weingelbe, ölartige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es ist ebenfalls analysirt worden.

Saalmüller hat ferner das Verhalten des Ricinusöls und der Ricinusölsäure gegen schweflige Säure untersucht. Nach Boudet würden sie sich durch schweflige Säure gleichwie durch salpetrige Säure in feste Körper verwandeln. Aber Saalmüller hat gefunden, dass dieses nicht der Fall ist und dass sie mehrere Wochen lang auf einander einwirken können, ohne dass sich ein fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur daraus absetzt. Durch die Analyse des Barytsalzes, welches aus einer auf diese Weise mit schwefliger Säure behandelten Ricinölsäure bereitet worden war, hat er ausserdem gefunden, dass es eben so zusammengesetzt war, wie das oben angeführte.

Der *ricinölsaure Baryt* ist auch von mir und von Kolmodin [1]) analysirt worden. Das Salz dazu wurde

---

1) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 124.

fast nach derselben Methode bereitet, welche Saalmüller anwandte. Nach 5—9 Umkrystallisationen mit Alkohol haben wir darin einen Gehalt an 20,8 bis 20,78 Proc. Baryt gefunden. Die Analyse ergab dabei ferner die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^{36}	58,776	59,157
H^{33}	8,964	9,009
O^{5}	11,480	10,937
$\dot{B}a$	20,780	20,897,

woraus folgt, dass die wasserfreie Säure folgende procentische Zusammensetzung hat:

C^{36}	74,784
H^{33}	11,389
O^{5}	13,827.

Die Formel für die Säure würde demnach $C^{36}H^{33}O^{5}$ sein, welche 2 Atome Kohlenstoff und 3H weniger enthält, wie die, welche Saalmüller berechnet hat, aber dafür dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen umfasst, wie die von Gottlieb für die Oelsäure bestimmte Formel. Ohne dem Gewichtsverlust, welcher beim Kochen der Säure mit Bleioxyd erhalten wird, ein grosses Stimmrecht einzuräumen, so halte ich mich doch für verpflichtet anzuführen, dass der nach Saalmüller's Formel berechnete Wasserverlust = 2,885 Procent sein muss, und dass er nach meiner Formel 3,015 ausmacht, welche letztere Zahl sich weit mehr den Zahlen nähert, welche Saalmüller gefunden hat. Gibt man sich die Mühe, nach beiden Formeln die Zusammensetzung des ricinölsauren Aethyloxyds zu berechnen, so wird man ebenfalls erkennen, dass die Abweichungen von den bei der Analyse gefundenen nach meiner Formel nicht grösser sind, wie nach der von Saalmüller. Die

Frage über die atomistische Zusammensetzung der Ricinölsäure scheint also noch unentschieden zu seyn und durch neue Untersuchungen erforscht werden zu müssen.

Palmin und Palminsäure.

In Bezug auf Boudet's Angabe, dass Ricinusöl beim Behandeln mit einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure ein festes Fett hervorbringt, welches *Palmin* genannt worden ist, und welches bei der Verseifung die Bildung einer anderen Säure, der *Palminsäure*, veranlasst, hat Playfair [1]) diese Producte untersucht.

Werden die nach dem Verseifen des Ricinusöls durch Salzsäure abgeschiedenen fetten Säuren mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man ein festes, blass wachsgelb gefärbtes Fett, welches durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol einen Schmelzpunkt von $+45^{0}$ bis $45,^{0}5$ bekommt. In dem Alkohol bleibt ein gelbes Oel aufgelöst, welches durch Kali eine rothe Farbe annimmt.

Die so bereitete Palminsäure ist krystallinisch. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu sternförmig krystallinischen Massen. Ihre procentische Zusammensetzung wurde gefunden:

Kohlenstoff	73,89	73,61
Wasserstoff	11,86	11,84
Sauerstoff	14,25	14,55

Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure, wobei der Gehalt an Silber durch drei Bestimmungen zu 27,26, 27,14 und 26,69 oder nach einer Mittelzahl = 27,36 gefunden wurde, ergab für die Säure ein Atomgewicht von 3486. Das Silbersalz bestand in 100 Theilen aus:

---

1) Philos. Magaz. XXIX, 475.

	Gefunden			Berechnet
C^{34}	51,64	52,66	52,64	52,05
H^{32}	8,52	8,23	8,12	8,16
O^{6}	12,48	11,75	11,88	12,26
Ag	27,36	27,36	27,36	27,53

Durch Verseifung des Palmins erhielt Playfair eine fette Säure, deren Schmelzpunkt = 43°,8 war. Die darin vorhandene Säure wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	71,68	71,26	71,65
Wasserstoff	11,53	11,44	11,52
Sauerstoff	16,79	17,30	16,83

woraus Playfair zwar den Schluss zieht, dass die Säure durch die Verseifung in ihrer Zusammensetzung etwas verändert worden sei; aber da man schwerlich annehmen kann, dass sie durch die Umkrystallisirungen mit Alkohol völlig von den im Ricinusöl vorhandenen schwerer schmelzbaren Säuren befreit worden sein konnte, und da ausserdem, wie sich nach Saalmüller's Beobachtungen wohl vermuthen lässt, das Silbersalz vielleicht weniger zweckmässig für die Bestimmung des Atomgewichts dieser Säure hat sein können, so halte ich die Formel $C^{34}H^{32}O^{5} + \dot{H}$, mit welcher Playfair die Palminsäure repräsentiren zu können glaubt, noch für sehr unentschieden.

Inzwischen hat Playfair auch die palminsaure Baryterde untersucht, und dafür die folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{34}	58,04	57,86
H^{32}	9,08	9,09
O^{5}	11,35	11,42
$\dot{B}a$	21,45	21,71,

also nicht sehr verschieden von dem von mir und

Kolmodin untersuchten ricinölsauren Baryt, wiewohl wir sehr verschiedene Sättigungsformeln gefunden haben.

Wird Salzsäuregas in eine Lösung der Palminsäure in Alkohol eingeleitet und dann Wasser zugesetzt, so schiesst daraus beim Erkalten palminsaures Aethyloxyd an. Dasselbe schmilzt bei + 16⁰,1. Playfair hat es analysirt, und er berechnet nach den erhaltenen Resultaten dafür die Formel $C^4H^5O + C^{34}H^{32}O^5$.

Playfair hat endlich das Palmin analysirt. Es wurde aus Ricinusöl auf die Weise bereitet, dass er dasselbe mit verdünnter Untersalpetersäure behandelte und dann das gebildete feste Fett mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirte. Es schmilzt bei + 6⁰,1, und es besteht aus 1 Atom Lipyloxyd und 1 Atom Palminsäure.

Behensäure. Strecker[1]) hat die von Völcker[2]) mit der Behensäure ausgeführten Analysen berechnet und dadurch gezeigt, dass die Zusammensetzung sowohl der Säure als auch des Barytsalzes besser mit der für die Säure angenommenen Formel = $C^{44}H^{43}O^3 + \dot{H}$ übereinstimmt, als mit der Formel $C^{42}H^{41}O^3 + \dot{H}$, mit welcher Völcker die Zusammensetzung derselben ausdrücken zu können glaubt.

Oenanthsäure. Sitinsäure. Berzelius[3]) hat vorgeschlagen, den Namen für die von Liebig und Pelouze entdeckte Oenanthsäure in *Sitinsäure* umzuändern, abgeleitet von Oleum siticum, d. h. Fuselöl des Branntweins. Diese Säure war von Berzelius eine Zeitlang oenanthylige Säure

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 346.
2) Jahresbericht, XXVII, 429.
3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 3.

genannt worden, während dafür die von Laurent entdeckte Azoleinsäure den Namen Oenanthylsäure bekam. Da jedoch jene Säure nicht durch Oxydationsmittel zu dieser Azoleinsäure oxydirt werden konnte, so zeigte sich darin ein Beweis, dass diese Säuren keine Oxydationsgrade von einerlei Radical sind. Wird die Sitinsäure mit Salpetersäure behandelt, so erhält man eine neue Säure, welche sich, wenn man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, in Gestalt eines leichten, pulverförmigen Körpers abscheidet.

Als Berzelius Schwefelsäure, Glycerin und Sitinsäure mit einander vermischte, so erhielt er eine mit der Sitinsäure gepaarte Schwefelsäure, die sich beim Verdünnen mit Wasser abschied und dann auf der Oberfläche schwamm. Sie ist unlöslich in Schwefelsäure-haltigem Wasser, aber auflöslich in reinem Wasser und bildet mit Kalkerde ein leicht zerfliessendes Salz.

Aboleinsäure.

Berzelius schlägt ferner vor, Laurents Azoleinsäure *Aboleinsäure* zu nennen.

Altes Wachs.

Bei der Untersuchung eines sehr alten Fetts, welches in einer antiken Lampe gefunden worden war, fand Braconnot[1]) dass es hauptsächlich die Bestandtheile des Bienenwachses enthielt und ausserdem eine eigenthümliche, wahrscheinlich daraus auf Kosten der Luft gebildete neue Säure, welche er *Ceranthinsäure* nennt. Sie schmilzt bei + 51°, löst sich leicht in Alkohol und setzt sich aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten in kleinen körnigen Krystallen wieder ab. Vom Kali und Ammoniak wird sie leicht aufgelöst und die Salze damit krystallisiren.

Ceranthinsäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 484.

Einwirkung des Schwefels auf Oele.

Anderson [1] hat eine Untersuchung über die Einwirkung des Schwefels auf gewisse Oele angefangen, worüber uns bisher wenig bekannt war, ungeachtet der Schwefelbalsam schon lange Zeit als Heilmittel angewandt worden ist. Wird das Oel mit Schwefel erhitzt, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff. Diese Entwicklung geschieht nicht mit reiner Stearinsäure, aber dagegen mit reiner Oelsäure. Bei der Destillation wird nicht der Geruch nach Acrolein entwickelt, auch wird dabei keine Fettsäure gebildet. Das Destillat besitzt einen höchst widrigen Lauchgeruch und eine dunkle Farbe. Bei der Rectification geht zuerst Schwefelwasserstoff weg und die ersten Tropfen des Destillats sind farblos, worauf sie aber allmälig dunkler werden. Beim Erkalten setzt sich ein fester Körper daraus ab, der durch Umkrystallisiren mit Alkohol vollkommen weiss wurde, und welcher, wenn zu dem Kochen des Schwefels völlig reine Oelsäure angewandt worden war, Margarinsäure $= C^{34}H^{33}O^{3} + \dot{H}$ war, deren Natur von Anderson sowohl durch die Analyse derselben als auch ihrer Aethyloxyd-Verbindung bestimmt wurde. Laurent hatte allerdings schon früher gezeigt, dass Margarinsäure gebildet wird, wenn man Oelsäure mit Salpetersäure behandelt, ein Verhalten, welches sich leicht dadurch erklären lässt, dass die Oelsäure, welche $= C^{36}H^{33}O^{3} + \dot{H}$ ist, 2 Atome Kohlenstoff verliert, welche durch die Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt werden. Das Verhalten bei ihrer Bildung durch Einwirkung des Schwefels auf Oelsäure ist jedoch von ganz an-

1) Transact. of the Royal Society of Edinb. XVI, pt. 3, p. 363. — Phil. Mag. XXXI, 161.

derer Art, um so mehr, da sich eine grosse Menge von Schwefelwasserstoff während der ganzen Operation entwickelt. Inzwischen sind noch nicht alle Umstände bei diesem Process so genügend bekannt, um die Bildung der Margarinsäure erklären zu können. Ausserdem scheint die Quantität der gebildeten Margarinsäure keine constante zu seyn, sondern nach der Schnelligkeit, mit welcher die Destillation geschieht, zu variiren, und im Allgemeinen bei einer langsameren Einwirkung am grössten zu seyn.

Das mit der Margarinsäure überdestillirte Oel ist jedoch das reichlichste Product und liefert bei der Rectification einen Körper, der im Anfange farblos ist und bei + 71° kocht, welcher Siedepunkt jedoch dann allmählig höher wird. Bei der Analyse dieses Oels hat Anderson zwar gefunden, dass die relativen Quantitäten zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff immer dieselben sind, dass aber der Gehalt an Kohlenstoff sehr variirt und grösser wird in dem Maasse, wie der Siedepunkt steigt. Das Destillat enthält immer Schwefel. Da eine Lösung von Sublimat in diesem Destillat einen reichlichen weissen und eine Lösung von Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervorbringt, so studirte Anderson zunächst diese Niederschläge. In der Lösung des Oels in Alkohol bringen salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd nur eine geringe Trübung hervor und beim Aufkochen wird Schwefelsilber oder Schwefelblei niedergeschlagen.

Die *Quecksilberverbindung* wird am besten auf die Weise erhalten, dass man die Lösung des Oels in Alkohol mit einer Lösung von Sublimat in Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, mit Aether ausgewaschen, und mit vielem Alkohol gekocht, worin

er sich einem Theil nach auflöst, und beim Erkalten setzt sich die Verbindung vollkommen rein daraus ab. Sie ist nun ein weisses krystallinisches Pulver, welches einen schönen Perlmutterglanz besitzt, und welches sich unter einem Mikroscope aus sechsseitigen Prismen bestehend zeigt. In Wasser ist es unauflöslich und es wird davon nur schwierig befeuchtet. Von Alkohol bedarf es mehrere Hundert Gewichtstheile zur Auflösung, und es setzt sich aus dieser beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen wiedrigen Geruchs. Steinkohlenöl löst es in reichlicher Menge auf, und es scheidet sich darauf in gefärbtem Zustande daraus wieder ab. Von Terpenthinöl wird es aufgelöst, aber nicht in grösserer Menge wie von Alkohol. Bei der Analyse zeigte es sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	14,61	14,46
H^{16}	2,72	2,42
Hg^4	60,01	60,32
Cl^2	10,67—10,25	10,67
S^5	12,48	12,13
	100,49.	100.

Indem Anderson von der Ansicht ausgeht, dass diese Quecksilber-Verbindung der Quecksilber-Verbindung des Schwefelallyls verwandt sey, nimmt er darin die Existenz eines Körpers = $C^8H^8S^2$ an, den er *Schwefelodmyl* nennt, wonach die rationelle Formel für diese Verbindung = $(C^8H^8S^2 + 2HgCl) + (C^8H^8S^2 + HgS)$ wird. Diese Formel unterscheidet sich von der der Allylverbindung = $(C^6H^5Cl + 2HgCl) + (C^6H^5S + 2HgS)$ dadurch, dass die in Rede stehende Verbindung nicht Chlorodmyl sondern Schwe-

felodmyl enthält, verbunden mit dem Quecksilberchlorid, und in dem zweiten Gliede nicht mit Quecksilbersulfid sondern mit Quecksilbersulfuret. Diese Differenzen könnten wohl dadurch abgeholfen werden, wenn man die Formel umsetzen und für Odmyl die Zusammensetzung C^4H^4S annehmen wollte, wo dann diese Quecksilberverbindung mit der Formel $(3C^4H^4S + 2HgS) + (C^4H^4Cl + HgCl)$ repräsentirt werden kann, aber da kaustisches Kali aus der Verbindung augenblicklich gelbes Quecksilberoxyd aber nicht schwarzes Quecksilberoxydul abscheidet, so scheint hierin ein redender Beweis zu liegen, dass diese letztere Formel nicht die richtige ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch die in Wasser suspendirte Quecksilberverbindung, so wird sie sogleich schwarz, indem sie einen eigenthümlichen Geruch annimmt, und bei der Destillation geht dann ein Oel über, welches auf Wasser schwimmt. Dieses Oel ist durchsichtig, farblos, und zeigt einen ähnlichen Geruch, wie gewisse Umbelliferen beim Zerquetschen. Wird es in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so erhält man einen weissen, in warmem Alkohol auflöslichen Niederschlag, welcher beim Erkalten daraus eben so, wie die ursprüngliche Quecksilberverbindung auskrystallisirt. Mit Platinchlorid wird ein gelber Niederschlag erhalten. Das Oel scheint $= C^8H^8S^2$ zu seyn, aber es hat wegen Mangel an Material nicht analysirt werden können.

Die *Platinverbindung* wird erhalten, wenn man die Lösung des rohen Oels in Alkohol mit Platinchlorid vermischt. Das flüchtigere Oel gibt dabei einen schwefelgelben Niederschlag, während der von dem weniger flüchtigen Oel orangenfarbig ist. Der Körper ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in

Alkohol und in Aether. Beim Erwärmen wird er schwarz, indem sich ein Oel daraus entwickelt, welches eben so riecht wie das von der Quecksilberverbindung. Mit Schwefelammonium wird er braun, gleichwie dieses unter denselben Umständen mit der Allyl-Verbindung der Fall ist."

Die gelbe Verbindung hat bei der Analyse keine übereinstimmende Resultate gegeben. Der Platingehalt variirte zwischen + 43°,1 und 49,7 Procent. Der erstere Gehalt gab die Verbindung aus dem flüchtigsten Oel, und den zweiten die Verbindung des Oels, welches zwischen + 150° und 200° übergegangen war. Die Verbindung des in dieser höheren Temperatur übergehenden Oels lieferte ziemlich constante Resultate, nämlich 49,0, 49,5 und 49,7 Proc. Platin. Der Platin-Niederschlag von dem flüchtigsten Oel scheint in seiner Zusammensetzung mit der Quecksilber-Verbindung übereinzustimmen. Nach einer einzigen unvollständigen Analyse desselben glaubt Anderson die Zusammensetzung mit der Formel ($C^8H^8S^2$ + PtCl) + ($C^8H^8S^2$ + PtS) ausdrücken zu können.

Das nach der Abscheidung der Quecksilber-Verbindung in dem Alkohol aufgelöst bleibende Oel enthält ebenfalls Schwefel, aber es ist noch nicht weiter studirt worden.

Ausbeute und specifische Gewichte einiger flüchtigen Oele.

Van Hees [1]) hat die Quantitäten der flüchtigen Oele, wie sie bei ihrer Bereitung aus den rohen Materialien gewonnen werden, und die specif. Gewichte derselben bestimmt. Da aber diese Arbeit mehr der pharmaceutischen Technik angehört, so glaube ich derselben hier nur erwähnen zu müssen.

---

1) Archiv der Pharm. LII, 489.

Das Verhalten des Terpenthinöls gegen Salpetersäure ist aufs Neue von Caillot[1]) studirt worden, nachdem es in den letzteren Zeiten der Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen ist, wobei Bromeis und Rabourdin die übereinstimmenden oder mit einander isomerischen Terpenthinsäuren entdeckten, gegen deren Isomerie jedoch Berzelius[2]) gewisse Einwendungen gemacht hat.

Terpenthinöl mit Salpetersäure.

Verdünnt man Salpetersäure mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser und setzt man dann allmälig Terpenthinöl in kleinen Portionen hinzu, so entwickeln sich viele rothe Dämpfe, gemengt mit Kohlensäure und Cyanwasserstoff, während eine bedeutende Quantität von unverändertem Terpenthinöl überdestillirt. Unterbricht man die Operation, wenn sich die rothen Dämpfe nicht mehr in bedeutender Menge entwickeln, so findet man in der Retorte, worin die Operation ausgeführt wurde, zwei Producte, nämlich ein saures Wasser und eine harzartige Masse.

Beim Verdunsten des sauren Wassers scheidet sich eine orangefarbige pechartige Masse, welche ausser dem schon angeführten Harze zwei eigenthümliche Säuren enthält, von denen die eine in Wasser und in Alkohol unauflöslich ist, während sich die andere sowohl in siedendem Wasser als auch in kaltem Alkohol auflöst. Die erstere von diesen beiden Säuren, welche Caillot in Folge ihrer Isomerie mit Laurents Phtalsäure *Terephtalsäure* nennt, wird erhalten, wenn man die Masse zunächst mit Alkohol und darauf den Rückstand mit Ammoniak behandelt, welches die Säure auszieht. Das Ammoniak-

Terephtalsäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 27.

2) Jahresb. 1846, S. 601.

salz wird darauf mit Thierkohle und durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt. Vermischt man dann die Lösung des Salzes mit einer Mineralsäure, so schlägt sich die Säure in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder, welches in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich ist, welches sich aber in Alkalien auflöst und damit völlig neutrale Verbindungen bildet. Die Zusammensetzung dieser Säure ist = $C^8H^2O^3 + \dot{H}$, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^8	58,04	57,92	57,83
H^3	3,69	3,71	3,61
O^4	38,27	38,37	38,56.

Das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Säure ist demnach = 925. Durch Analyse des terephthalsauren Silberoxyds hat Caillot dieses Atomgewicht bei zwei Versuchen = 960 und 935 gefunden.

Wird diese Säure mit Kalkerde erhitzt, so zersetzt sie sich auf die Weise, dass zwei Atome davon vier Atome Kohlensäure und ein Atom Benzol = $C^{12}H^6$ bilden. Erhitzt man die Säure allein, so zersetzt sie sich ebenfalls einem Theil nach in Kohlensäure und in Benzol, aber ein anderer Theil davon wird unverändert sublimirt.

In Folge dieser Bildung von Benzol betrachtet Caillot die Zusammensetzung der wasserfreien Säure = $C^{16}H^4O^6$, und ausserdem nimmt er an, dass sie in ihren neutralen Salzen mit 2 Atomen Basis verbunden sei. Ist es aber wohl richtig, den Destillationsproducten ein solches Stimmrecht einzuräumen? Mit einer wie grossen Zahl würden wir nicht oft in solchen Fällen die schon mit Sicherheit bestimmten Atomgewichte gewisser organischer Körper multipliciren müssen? Denn soll dieses Stimmrecht der Bildung eines

bei der Destillation erhaltenen Körpers zuerkannt werden, so sieht man keine Ursache ein, warum nicht auch den anderen Producten ein solches Stimmrecht eingeräumt werden soll. Kann nicht selbst das Benzol, $C^{12}H^{6}$ dadurch gebildet worden sein, dass 2 Atome $C^{6}H^{3}$ durch die Hitze in 1 Atom $C^{12}H^{6}$ umgesetzt wurden? Sehen wir nicht häufig 2 Atome von einem Körper sich so umsetzen, dass sie einen einzigen neuen bilden, oder dass 3 Atome von einer Verbindung die Bildung von 2 Atomen einer andern veranlassen, u. s. w., übereinstimmend mit den einfachen Gesetzen, welche für die Reactionsverhältnisse der Körper auf einander bereits schon dargelegt worden sind?

Die Säure, welche die Terephtalsäure in der orangefarbigen Masse begleitet, und welche mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether mit Leichtigkeit daraus ausgezogen werden kann, besitzt sehr viele Aehnlichkeit mit Benzoësäure, weshalb sie von Caillot auch *Terebenzsäure* genannt worden ist. Beim Erkalten ihrer Lösung in siedendem Wasser setzt sie sich in weissen glänzenden Nadeln ab, aber nicht in Blättern, wie dieses der Fall ist mit Benzoësäure. Sie schmilzt bei + 169° und also in einer um 50° höheren Temperatur, wie die Benzoësäure. Wiewohl sie darauf erst in einer viel höheren Temperatur kocht, so sublimirt sie sich in einem flachen Gefässe doch schon unter + 100°. Ihre Salze sind denen der Benzoësäure sehr ähnlich, besonders in Betreff ihrer Löslichkeit. Ihre Verbindung mit Aethyloxyd riecht nach Anis und kocht bei + 130°, während die von Benzoësäure erst bei + 209° siedet. Die Zusammensetzung der Terebenzsäure ist $= C^{14}H^{6}O^{3} + \dot{H}$.

Terebenzsäure.

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	67,60	67,69	68,29
H^{7}	5,56	5,59	5,68
O^{4}	26,84	26,72	26,03.

Durch die Analyse des Silbersalzes dieser Säure hat Caillot das Atomgewicht derselben im wasserfreien Zustande bei 2 Versuchen = 1485 und 1450 gefunden, während es nach der Rechnung = 1425 seyn würde. Wofern diese Säure in Zukunft nicht als dieselbe erkannt werden sollte, welche E. Kopp[1]) bei der Behandlung von Benzoëharz mit Salpetersäure erhalten zu haben angiebt, und welche Parabenzoësäure genannt worden ist, was ich jedoch für ziemlich wahrscheinlich halte, so würde sie sich von der Benzoësäure nur um 1 Atom H unterscheiden.

Ueberlässt man das saure Wasser, woraus sich die oben angeführte pechähnliche Masse abgeschieden hat, der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure, wobei sich zugleich sowohl Terpenthinsäure, als auch Terephtalsäure und Terebenzsäure absetzen. Die Mutterlauge davon enthält dann, ausser Resten von diesen Säuren, noch eine Säure, welche *Terechrysinsäure* genannt worden ist. Man erhält sie rein, wenn man die Mutterlauge völlig verdunstet und dann mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei sich die Barytsalze der anderen Säuren abscheiden, während terechrysinsaure und salpetersaure Baryterde in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Wird dann der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt und warm mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so schiesst darauf beim Erkalten terechrysinsaures Bleioxyd in mikros-

Terechrysinsäure.

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 677.

copischen Krystallen daraus an. Wird dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so erhält man eine orangegelbe unkrystallisirbare Masse, welche sauer, herbe und bitter schmeckt. Bei der Analyse des terechrysinsauren Bleioxyds fand Caillot das Atomgew. der wasserfreien Säure = 865,7 und 850, und für diese Säure die Formel $C^6H^5O^4$, indem er dabei folgende Resultate bekam:

	Gefunden		Berechnet
C^6	52,60	49,81	50,70
H^5	4,55	4,48	4,23
O^4	42,05	45,71	45,07

Das berechnete Atomgewicht ist = 887,5. Die Säure ist nicht flüchtig, sondern sie wird beim Erhitzen zersetzt. Ihre Salze sind gelb oder orangegelb, und dem grösseren Theil nach in Wasser auflöslich. Der Terechrysinsäure-Aether ist eine schleimige, dunkel orangerothe Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt in eine farblose ätherartige Flüssigkeit, in einen ölartigen Körper und in Kohle.

Die harzartige Masse, welche schon im Anfange als ein der Hauptproducte von der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl erwähnt wurde, hat ein ungleiches Ansehen, je nachdem die Einwirkung der Salpetersäure kürzere oder längere Zeit fortgesetzt worden war. Im ersteren Falle ist sie rothbraun, weich und grösstentheils in Alkohol löslich; dagegen in dem letzteren Falle gelb, spröde und durch Behandeln mit warmem Alkohol in zwei Theile trennbar. Der hierbei unlösliche Theil ist Terephtalsäure, und der lösliche Theil bildet nach dem Verdunsten eine harzartige Masse, aus welcher Wasser Terebenzsäure auszieht, mit Zurücklassung von drei Harzen.

Das *αHarz* wird durch Behandeln der Masse mit

kaltem Alkohol erhalten, indem es darin unlöslich ist und daher dabei zurückbleibt. Aus warmem Alkohol setzt es sich in Gestalt eines nicht krystallinischen Pulvers ab. Es ist unlöslich in Ammoniak und in Kali-haltigem Wasser, und schmilzt erst über + 100°. Die Zusammensetzung desselben kann mit der Formel $C^{10}H^{6}O^{5}$ ausgedrückt werden, aber Caillot nimmt dafür ein 4 Mal so grosses Atomgewicht an, wobei er sich auf den wenig beweisenden Umstand stützt, dass Colophen, welches er = $C^{40}H^{32}$ nimmt, dasselbe Harz liefert, wenn man es mit Salpetersäure behandelt.

Wird die von dem αHarze abgeschiedene Lösung in kaltem Alkohol bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, so löst sich γHarz auf, während das βHarz ungelöst bleibt. Dieses βHarz schmilzt unter + 100° und es hat eine Zusammensetzung, welche am einfachsten mit der Formel $C^{20}H^{12}O^{5}$ ausgedrückt werden kann, die aber von Caillot verdoppelt wird. Das γHarz löst sich in Alkohol, Ammoniak und in alkalischen Lösungen. Bei + 100° wird es halbflüssig. Seine Zusammensetzung wird am einfachsten durch die Formel $C^{10}H^{6}O^{4}$ vorgestellt, aber Caillot nimmt das Atomgewicht 4 Mal so hoch an. Die Sättigungscapacität dieses γHarzes ist von Caillot ebenfalls nicht bestimmt worden.

Verhalten der Salpetersäure zu Cymol.

Noad[1]) hat das Verhalten der Salpetersäure zu dem Sauerstoff-freien flüchtigen Oel untersucht, welches im Oleum Cumini enthalten und Cymol (Cymène, Cymin) genannt worden ist. Es besteht aus $C^{20}H^{14}$. Dieses Cymol bereitete er sich auf die Weise, dass

---

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Part. 22, p. 421.

er von dem rohen Cuminöl ⅘ abdestillirte, wobei alles Cymol und eine bedeutende Portion von Cuminöl übergingen. Das so erhaltene Destillat wurde darauf mehrere Male nach einander über geschmolzenes kaustisches Kali rectificirt, wobei das Cymol überdestillirte. Auf diese Weise bekam er 7 Unzen Cymol aus 1 Pfund rohem Cuminöl. Durch Behandeln desselben mit geschmolzenem Chlorcalcium und durch Rectificiren bekam er ein reines, farbloses Product, welches 0,857 specif. Gewicht bei + 16° hatte, und welches bei + 171°,5 siedete.

Wird ein auf diese Weise gereinigtes Cumol mit seiner 8fachen Gewichtsmenge gewöhnlicher starker Salpetersäure, nachdem diese mit ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, destillirt, und das Uebergehende so oft wieder in die Retorte zurückgegossen, bis sich einige Oeltropfen auf dem Destillate schwimmend zeigen, wozu jedoch 20 bis 30 Zurückgiessungen erforderlich werden können, so füllt sich der Rückstand in der Retorte beim Erkalten ganz mit Krystallen an. Diese Krystalle werden von einer unreinen *Toluylsäure* ausgemacht, deren Name davon abgeleitet worden ist, dass sie bei der Destillation mit Baryt die Bildung eines Körpers veranlasst, welcher Toluol genannt worden ist, und welcher nach der Formel $C^{14}H^{8}$ (= Toluin) zusammengesetzt ist. Wird bei der Bereitung eine stärkere Salpetersäure angewandt, so bildet sich ausser Toluylsäure noch eine andere Stickstoff-haltige Säure, von der sie schwierig zu reinigen ist.

Toluylsäure.

Die unreine und etwas gelb gefärbte Toluylsäure wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser im Sieden mit Kalkmilch behandelt und die filtrirte Lösung des gebildeten Kalksalzes mit Salzsäure oder

Salpetersäure niedergeschlagen. Scheidet sich dann die Säure noch nicht weiss ab, so muss dieselbe Behandlung mit Kalk noch ein Mal wiederholt werden. Darauf löst man sie in Barytwasser auf, verdunstet die Lösung zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich nun toluylsaure Baryterde auflöst, mit Zurücklassung von etwas während der Operation gebildeten nitrotoluylsaurem Baryt. Wird diese Säure dann aus der Lösung wieder ausgefällt, so erhält man die Toluylsäure rein. Sie scheidet sich dabei in Gestalt eines weissen käsigen Niederschlags ab, der sich unter einem Mikroscope aus nadelförmigen Krystallen bestehend zeigt. Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. In Holzalkohol, Weinalkohol und in Aether löst sie sich nach allen Verhältnissen. Beim Erhitzen sublimirt sie sich in Nadeln ohne dass sie sich zersetzt. Kocht man sie mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich Nitrotoluylsäure. Ihre Zusammensetzung ist $= C^{16}H^{7}O^{3} + \dot{H}$, indem bei der Analyse folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden					Berechnet
C^{16}	69,74	69,96	70,09	70,19	70,31	70,58
H^{8}	5,94	5,96	5,98	5,98	5,95	5,88
O^{4}	—	—	—	—	—	23,54

Das danach berechnete Atomgewicht ist = 1700. Ihre Zusammensetzung ist also gleich mit der von Anisylsäure und von benzoesaurem Methyloxyd. Bei ihrer Bereitung werden auch Oxalsäure und Kohlensäure gebildet.

Toluylsaure Baryterde ist $= \dot{B}aC^{16}H^{7}O^{3}$ in Folge einer Bestimmung ihres Gehalts an Baryterde, welcher = 37,37 Procent gefunden wurde. Dieses Salz konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Toluylsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{16}H^{7}O^{3}$, schlägt sich aus kaltem Wasser käsig nieder, aber aus heissem krystallinisch. Die Analyse desselben hat folgende Resultate gegeben:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	39,198	39,51
H^{7}	3,030	2,88
O^{5}	13,332	13,17
Ag	44,440	44,44.

Bei drei Versuchen wurde der Gehalt an Silber = 44,46, 44,46 und 44,4 Procent gefunden.

Toluylsaures Kupferoxyd, $\dot{C}uC^{16}H^{7}O^{3}$, ist nur auf den Gehalt an Kupferoxyd analysirt worden. Es löst sich nur unbedeutend in Wasser auf, aber leichter und mit blauer Farbe in Ammoniak.

Toluylsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{16}H^{7}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Toluylsäure in wasserfreien Alkohol leitet, dann $\frac{3}{4}$ von der Flüssigkeit abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wobei sich ein schwerer, schwarzer Körper abscheidet, welcher gewaschen wird, zuerst mit Ammoniak, um freie Säure zu entfernen, darauf mit Wasser und zuletzt wird er mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt. Unterwirft man ihn darauf einer Rectification, so geht eine farblose, aromatisch riechende und etwas bitter schmeckende Flüssigkeit über, welche toluylsaures Aethyloxyd ist. Dasselbe kocht bei + 228° und zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	72,90	73,17
H^{12}	7,52	7,31
O^{4}	19,58	19,52.

Das *Kalisalz* ist sehr leicht löslich und schiesst,

wiewohl schwierig in kleinen Nadeln an. Das *Natronsalz* ist noch leichter auflöslich und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in kleinen Prismen. Das *Kalksalz* schiesst aus einer concentrirten Lösung in glänzenden Nadeln an.

Nitrotoluylsäure.

Nitrotoluylsäure. Behandelt man Cymol in einer Retorte mit höchst concentrirter rauchender Salpetersäure (ist diese nicht sehr stark, so bildet sich ein anderer, indifferenter, krystallinischer Körper), indem man die Destillation so lange fortsetzt, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische Masse und auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag. Die auf diese Weise erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser gewaschen, und darauf mit Ammoniak digerirt, worin sie sich mit Zurücklassung von ein wenig Oel auflöst. Das Ammoniaksalz wird dann mit Salzsäure zersetzt und die sich dabei abscheidende Nitrotoluylsäure mit Wasser rein ausgewaschen, worin sie wenig auflöslich ist. Nach dem Trocknen löst man sie in warmem Alkohol, behandelt die Lösung im Sieden mit Thierkohle, und überlässt die wieder abfiltrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei nun die Nitrotoluylsäure rein und in schönen, blassgelben, rhombischen Prismen anschiesst. Ihre Zusammensetzung ist $= C^{16}H^{6}O^{2} + \dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$, woraus jedoch N o a d die Formel $C^{16}\left\{\begin{matrix} H^{6} \\ \overset{\cdot\cdot}{\ddot{N}} \end{matrix}\right\}O^{3} + \dot{H}$ bildet. Die Analyse derselben gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	52,90	53,03
H^{7}	4,00	3,86
N	7,96	7,74
O^{8}	—	35,37

Nitrotoluylsaure Baryterde, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ba}\ddot{N}$, schlägt sich käsig nieder und löst sich sehr bedeutend in siedendem Wasser auf. Beim Erkalten schiesst sie daraus in schönen sternförmigen Krystallbüscheln an. Die Formel ist nach dem in dem Salze vorhandenen Gehalt an Baryt berechnet, welcher 30,54 Procent gefunden wurde

Nitrotoluylsaures Silberoxyd, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ag}\ddot{N}$, schlägt sich käsig nieder. Der Niederschlag löst sich in siedendem Wasser auf und aus der Lösung setzen sich beim Erkalten federähnliche Krystalle ab, welche von Alkohol nur in einem geringem Grade aufgelöst werden. Bei zwei damit ausgeführten Analysen wurde der Gehalt an Silber zu 37,52 und 37,38 Procent gefunden. Im Uebrigen gab die Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	33,00	33,33
H^{6}	2,12	2,08
N	—	4,86
O^{8}	—	22,22
Ag	37,45	37,51

Als ein fernerweitiger Beitrag zu der Vermuthung, dass das durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Campher gebildete Camphogen identisch sei mit Cymol, mag angeführt werden, dass Noad dieses Camphogen mit rauchender Salpetersäure behandelte, aus der dadurch hervorgebrachten Säure ein Silbersalz bereitete und dieses Salz analysirte, wobei er die Zusammensetzung desselben vollkommen mit der des nitrotoluylsauren Silberoxyds übereinstimmend fand.

Nitrotoluylsaure Kalkerde, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ca}\ddot{N}$, schlägt

sich weiss und krystallinisch nieder. Sie löst sich etwas in Wasser auf und schiesst daraus in rhombischen Tafeln an. Sie wurde auf den Gehalt an Kalkerde analysirt und derselbe = 14,27 Procent gefunden.

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O + C^{16}H^6O^2\ddot{N}$, wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Nitrotoluylsäure in Alkohol leitet, die Flüssigkeit dann abdestillirt und das in der Retorte zurückbleibende Oel ruhig stehen lässt wobei es krystallinisch erstarrt. Durch Waschen mit kohlensaurem Kali wird es von freier Säure befreit, worauf man die Aether-Verbindung durch Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhält. Sie ist hellgelb, hat einen angenehmen Geruch, schmilzt schon im Wasserbade und erstarrt nachher, wiewohl langsam. Sie ist auf ihren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden. Durch Kali wird sie in Alkohol und in Nitrotoluylsäure zersetzt.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd, $C^2H^3O + C^{16}H^6O^2\ddot{N}$, wird eben so, wie die Aethyloxyd-Verbindung dargestellt. Wird das in der Retorte zurückbleibende schwarze Oel mit Wasser gewaschen, so erstarrt es nach einigen Stunden. Die auf diese Weise bereitete Verbindung hat einen weinartigen wiewohl unangenehmen Geruch, aber sie ist noch nicht frei von schwarzen Punkten, und sie muss daher in starker Salpetersäure aufgelöst und damit einige Minuten lang gekocht werden, worauf sie sich wieder in Gestalt eines gelben Oels abscheidet, wenn man Wasser hinzusetzt. Dann wird dieses Oel mit Ammoniak gewaschen, um eingemengte freie Säure daraus zu entfernen. Darauf erstarrt die Aether-Verbindung rasch und diese wird dann durch Umkrystallisiren mit Aether rein erhalten. Sie ist auf ihren Gehalt an Koh-

lenstoff und Wasserstoff analysirt worden. Beim Behandeln mit kaustischem Kali wird sie in Holzalkohol und in Nitrotoluylsäure zersetzt.

Das *Kalisalz* löst sich leicht in Wasser auf und schiesst schwierig in Nadeln an. Das *Natronsalz* wird nicht krystallisirt erhalten. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in langen Nadeln. Es zersetzt sich sehr leicht und es verliert schon durch blosses Behandeln mit Thierkohle seinen ganzen Gehalt an Ammoniak. Das *Strontiansalz* ist dem Barytsalz ähnlich, wiewohl es sich etwas leichter in siedenden Wasser auflöst und daraus in grösseren Krystallen anschiesst. Ein *basisches Kupferoxydsalz* wird niedergeschlagen, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem nitrotoluylsauren Ammoniumoxyd vermischt.

Salpeter-Schwefelsäure bewirkt keine Veränderung der Nitrotoluylsäure.

Im Vorhergehenden ist bemerkt worden, dass die Toluylsäure bei der Destillation mit starken Basen *Toluol* gibt. Noad hat durch Analyse bestätigt, dass die Zusammensetzung dieses Toluols $= C^{14}H^{8}$ ist. Für die Bereitung hält er es am zweckmässigsten, kaustische Baryterde anzuwenden. Das Toluol kocht bei + 109 bis 110°,5.

Toluidin.

Bereitet man durch Behandeln des Toluols mit rauchender Salpetersäure salpetrigsaures Toluidoxyd, und leitet man nach Zinin's Methode Schwefelwasserstoff in die Lösung desselben in Alkohol mit Ammoniak, so erhält man nach der Abscheidung des überschüssigen Schwefels durch Salzsäure eine klare Lösung, welche bei der Destillation mit Kali ausser Ammoniak und Wasser ein gelbes Oel liefert, welches aus unreinem *Toluidin* besteht. Diese Base wird dadurch rein erhalten, dass man sie in oxalsaures

Salz verwandelt, dasselbe umkrystallisirt und dann durch Kali wieder zersetzt. Aus diesem Toluidin hat Noad das Doppelsalz mit Platinchlorid bereitet und den Gehalt an Platin darin bestimmt. Das Resultat davon stimmte mit der Formel $C^{14}H^{12}NH^{4}Cl + PtCl^{2}$ überein.

Cumol mit Salpetersäure.

Abel [1]) hat gezeigt, dass sich Benzoesäure bildet, wenn man Cumol (Cumin) im Sieden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, dass aber Benzoesalpetersäure erhalten wird, wenn man das Cumol mit concentrirter Salpetersäure der Destillation unterwirft. Cymol und Cumol verhalten sich also bei der Behandlung mit Salpetersäure einander vollkommen analog.

Bei der Bereitung des Cumols fand er, dass der empyreumatische Geruch, welchen derselbe bei der Darstellung zeigt, und welcher von einer fremden Einmengung herrührt, durch Behandlung des Destillats mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure, welche das Cumol nicht angreift, weggenommen werden kann.

Wermuthöl.

Leblanc [2]) gibt über das flüchtige Wermuthöl an, dass es im rohen Zustande eine dunkelgrüne Flüssigkeit bildet, welche bei + 180 anfängt zu sieden und grösstentheils bei + 200 bis 205° überdestillirt, worauf sich der Siedepunkt erhöht und ein gefärbteres Oel übergeht. Dasselbe findet statt, wenn das Oel in einer anderen Gasart destillirt wird. Es wird jedoch rein erhalten, wenn man es mehrere Male über kaustischer Kalkerde rectificirt, wobei nur der Theil davon aufgesammelt wird, welcher zwischen

---

1) Memoirs and Procedings of the chemical Society. Part. 22. p. 441.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 333.

$+ 200^0$ und 205^0 übergeht. Dabei wird zuletzt eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche durchdringend riecht, brennend schmeckt, und welche bei $+ 24^0$ ein specif. Gewicht von 0,973 hat.

Von kaustischen Alkalien wird es nicht angegriffen, aber dagegen sehr heftig beim Erwärmen mit einem Gemisch von kaustischer Kalkerde und Kali. Die Masse schwärzt sich, während ein Theil unverändert überdestillirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und färbt sich dabei. Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in ein saures und unkrystallisirbares Harz. Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel $C^{20}H^{16}O^2$ übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	78,8	79,0	78,9
H^{16}	10,5	10,7	10,5
O^2	10,7	10,3	10,6

Diese Formel drückt wiederum die Zusammensetzung des Camphers aus, und das Wermuthöl würde demnach eine isomerische Modification von Campher seyn. Mehrere Male über wasserfreier Phosphorsäure abdestillirt liefert es einen Kohlenwasserstoff, welcher eben so, wie Camphogen (Cymol), d. h. nach der Formel $C^{20}H^{14}$ zusammengesetzt ist.

Da das Wermuthöl im reinen Zustande, gleichwie Campher, die Polarisations-Ebene nach Rechts dreht, aber das Rotations-Vermögen geringer ist wie das des letzteren, so folgt, dass diese beiden Körper eine verschiedene atomistische Zusammensetzung haben müssen, wiewohl die procentische von beiden gleich ist.

Pichurimtalgsäure.

Wird Cocosnussöl mit Kali verseift und die gebildete Seife mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält

nach Görgey's [1]), in Redtenbacher's Laboratorium angestellten Untersuchungen bei der Destillation der abgeschiedenen fetten Säuren mit Wasser 1) ein saures milchiges Destillat, auf dessen Oberfläche ein weisses, weiches, saures Fett schwimmt, und 2) einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Rückstand von den fetten Säuren des Cocosnussöl. Diese beiden Theile enthalten eine fette flüchtige Säure, welche in ihren Eigenschaften mit der von Stahmer in den Pichurimbohnen entdeckten *Pichurimtalgsäure* übereinstimmt. In ihrer Zusammensetzung stimmt sie allerdings auch mit der von Marsson früher entdeckten Laurostearinsäure überein. Aber da sie, so viel es nach der Beschreibung scheinen will, geringe Verschiedenheiten zu besitzen scheint, so dürfte es bis auf Weiteres am besten seyn, den Namen Pichurimtalgsäure beizubehalten, nämlich bis eine vergleichende Untersuchung derselben mit der Laurostearinsäure ausgeführt worden seyn wird.

Die Säure wird auf die Weise bereitet, dass man das bei der Destillation übergangene Fett in Alkohol auflöst, die Lösung mit Ammoniak, welches mit vielem Wasser verdünnt worden ist, übersättigt, und nun mit Chlorbarium versetzt, so lange dadurch noch ein käsiger Niederschlag entsteht. Der gebildete Niederschlag wird zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf mit siedendem Wasser behandelt, woraus sich dann beim Erkalten das Barytsalz abscheidet. Dieses Salz wird umkrystallisirt und darauf mit Weinsäure behandelt, welche die Pichurimtalgsäure abscheidet. Aus dem festen Rückstande der fetten Säuren des Cocosnussöls wird die Pichurimtalgsäure er-

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. V, 25.

halten, wenn man diesen Rückstand bei — 300° destillirt, bis das Destillat anfängt im Halse der Retorte zu erstarren. Das dann Ueberdestillirte wird eben so behandelt, wie vorhin angeführt worden ist.

Löst man das nach diesem Verfahren bereitete Pichurimtalgsäure-Hydrat in starkem Alkohol und lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur stehen, bis sich in Folge freiwilliger Verdunstung eine feste Kruste an den Rändern gebildet hat, so schiessen daraus, wenn man sie nur längere Zeit einer Temperatur von 0° aussetzt, haselnussgrosse Drusen von kleinen spitzen Krystallen an. Ohne diese Temperatur-Verminderung findet keine ordentliche Krystallisation statt. Das specifische Gewicht dieser Säure bei + 20° ist = 0,883. Sie schmilzt bei + 42° bis + 43°. Nach der mit ihr ausgeführten Analyse ist ihre Zusammensetzung = $C^{24}H^{23}O^{3} + \dot{H}$.

Das *Barytsalz* krystallisirt aus Wasser in kleinen, voluminösen, schneeweissen Flocken. Beim Anschiessen aus einer concentrirten warmen Lösung in Alkohol füllt es die ganze Flüssigkeit mit kleinen glimmernden Krystallen an. Es löst sich bei + 17° in 10864 und bei + 100° in 1982 Theilen Wasser. Bei + 15°,5 bedarf es 1468 und in der Siedhitze nur 211 Theile 75 procentigen Alkohols zur Auflösung. Es ist vollständig analysirt und dabei nach der Formel $\dot{B}aC^{24}H^{23}O^{3}$ zusammengesetzt gefunden worden.

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{24}H^{23}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäuregas in die Lösung der Säure in Alkohol leitet. Der Aether scheidet sich schon während der Operation theilweise ab und darauf vollständig beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser. Dann wird er abgeschieden,

zuerst mit kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser gewaschen und nun über Chlorcalcium getrocknet. Diese Verbindung bildet ein farbloses, wasserklares und bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Oel, welches schwach und angenehm käseähnlich riecht und fade süsslich schmeckt. Das specifische Gewicht bei + 20° ist = 0,86. Sie erstarrt bei — 10° zu einem festen Körper, kocht bei + 264°, und das specif. Gewicht derselben in Gasform ist = 8,4. Sie ist vollständig analysirt worden.

Oel in Mehl. Payen [1]) hat einige Versuche angestellt, um zu beweisen, dass in Mehl ein flüchtiges Oel praexistirt.

Thymianöl. Doveri [2]) hat das Tymianöl studirt. Im rohen Zustande hat es eine rothbraune Farbe und es setzt in der Ruhe ein Stearopten ab. Nach einer 2 Mal wiederholten Rectification ist es blassgelb, zeigt einen eigenthümlichen starken Geruch und röthet Lackmuspapier. Bei + 150° fängt es an zu sieden, aber der Kochpunkt steigt dann bald auf + 170° und darauf allmählig auf + 180°. In dieser Temperatur destillirt der grösste Theil davon über, und darauf erhöht sich der Siedepunkt wieder auf + 230° bis + 235°. Doveri hält diese Umstände für Beweise, dass das Thymianöl aus zwei verschiedenen Körpern besteht, von denen einer zwischen + 175° bis + 180° und der andere zwischen + 230 und 235° siedet.

Der Theil, welcher zuerst überdestillirt, hat bei der Analyse eine Zusammensetzung ergeben, welche sich sehr wohl mit der Formel $C^{34}H^{26}O$ repräsentiren lässt. Aber da das specifische Gewicht desselben in Gasform = 4,801 gefunden wurde, während das nach der Formel berechnete = 8,314 seyn würde, so ver-

1) Compt. rend. XXIII, 487.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 174.

muthet Doveri, dass auch dieser Theil noch ein Gemenge von einem Sauerstoff-freien und einem Sauerstoff-haltigen Körper ist. Dieser Theil des Thymianöls absorbirt sehr begierig Salzsäuregas und verwandelt sich damit in ein dünnflüssiges, rothbraunes Liquidum, welches angenehm und kampherartig riecht, und welches bei einigen Graden unter 0° zu einer festen Masse erstarrt. Nach längerer Aufbewahrung bilden sich in dieser Lösung einige Krystalle, was insbesondere dann stattfindet, wenn etwas Wasser vorhanden ist. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird dieser Theil des Thymianöls auf keine andere Weise verändert, als dass es einen petersilienartigen Geruch annimmt. Die procentische Zusammensetzung ist wenigstens noch dieselbe wie vorher.

Der zweite Theil des Thymianöls, welcher zwischen + 230 und 235° siedet, ist viel schwerer und dickflüssiger als der erstere. Es hat auch einen stärkeren Geruch und röthet Lackmuspapier. Die gefundene Zusammensetzung dieses Theils stimmt mit der Formel $C^{20}H^{15}O^{2}$ überein. Das specif. Gewicht des Gases davon wurde = 5,511 und 5,546 gefunden, was mit dem nach der Formel berechneten = 5,270 übereinstimmt. Durch Salpetersäure wird es unter Entwickelung von rothen Dämpfen und von Kohlensäuregas in ein in Alkohol und in alkalischen Flüssigkeiten lösliches Harz verwandelt. Wird dieser Sauerstoff-haltigere Theil des Thymianöls zwei oder drei Mal über wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man eine leichte, dünnflüssige, farblose Flüssigkeit, welche nach Naphta riecht und ungefähr bei + 175° siedet. Bei der Analyse hat sie eine mit der Formel $C^{20}H^{14}O$ übereinstimmende Zusammensetzung herausgestellt, was also darlegt, dass das ursprüngliche Oel bei

dieser Behandlung 1 Atom Wasser verloren hat. Setzt man die Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure noch mehrere Male fort, so bekommt man zuletzt eine vollkommen Sauerstoff-freie, Flüssigkeit, welche ungefähr bei + 180° kocht und deren Zusammensetzung durch die Formel $C^{20}H^{15}$ repräsentirt wird, indem er darin fand:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	89,2	90,0
H^{15}	10,0	9,7

Doveri hält es nicht für unwahrscheinlich, dass dieser letztere Kohlenwasserstoff in dem Thymianöl schon fertig enthalten ist und dass er zusammen mit einer Sauerstoff-haltigen Verbindung bei + 175° bis + 180° überdestillirt.

Harze. Tolubalsam. E. Kopp [1]) hat einige Resultate mitgetheilt, zu welchen er bei einer Untersuchung des Tolubalsams gekommen ist, aber ohne dabei Zahlen anzugeben. Er hat gefunden, dass dieser Balsam Tolèn, Zimmetsäure, ein αHarz und ein βHarz enthält.

Das *Tolèn*, bereitet nach Deville's Methode, ist farblos, dünnflüssig, schmeckt stechend und etwas pfefferartig, und riecht etwas nach Elemi. Das specifische Gewicht ist 0,858 bei + 10°. Es kocht zwischen + 154° und + 160°. Beim Zutritt der Luft verharzt es sich leicht. Kopp gibt an, dass er bei der Analyse desselben Zahlen erhalten habe, welche besser mit der Formel $C^{10}H^{8}$ übereinstimmten, als mit $C^{12}H^{9}$, welche letztere Formel bekanntlich von Deville angegeben worden ist.

Alphaharz nennt Kopp das Harz, welches in Alkohol am leichtesten auflöslich ist. Es ist nach der Formel $C^{36}H^{19}O^{8}$ zusammengesetzt. Es hat eine

1) Comptes rend. XXIV, 614.

braune Farbe, ist durchsichtig glänzend, und in der Kälte spröde. Das Pulver backt schon bei + 15° zusammen und es schmilzt bei + 60°. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth. Wird es in kaustischem Kali aufgelöst und die Lösung dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so oxydirt es sich leicht und geht dabei in Betaharz über. Bei der Destillation bildet es Toluin und Benzoesäure. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst.

Betaharz nennt er das in dem Tolubalsam enthaltene Harz, welches in Alkohol schwer löslich ist. Es ist nach der Formel $C^{18}H^{10}O^{5}$ zusammengesetzt. Es ist gelbbraun, matt, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst über + 100° und löst sich wenig in Alkohol und in Aether. Schwefelsäure färbt es violett. Kaustisches Kali löst es mit dunkelbrauner Farbe auf.

Bildungsweise der Harze.

In Folge einer Untersuchung des Santonins, welche von Heldt [1]) ausgeführt worden ist, hat sich dieser Chemiker in allgemeine Betrachtungen über die Natur der Harze eingelassen, so wie auch die chemischen Erscheinungen, welche die Bildung derselben bedingen. Die allgemeinen Gesetze dafür, welche er danach aufstellen zu können glaubt, sind:

1. Ein Theil der Harze wird dadurch gebildet, dass eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten in Gestalt von Wasser aus der Zusammensetzung der Oele, von denen sie herstammen und deren Grundtypus durch die Formel $C^{20}H^{16}$ oder doch eine polymerische Modification davon ausgedrückt wird, austritt und durch eine eben so grosse Anzahl von Sauerstoff-Atomen, wie Wasserstoff-Aequivalente ausgeschieden wurden, ersetzt wird.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 10.

Die auf diese Weise gebildeten Körper sind ganz einfach die Verwesungsproducte dieser Oele und ihre Bildung aus diesen geschieht auf dieselbe Weise, wie die der Essigsäure aus Alkohol. Dahin gehören das Epsilonharz des Copals, das Harz von Cevadia furcata, das Helenin, das Alphaharz von Styrax Benzoin, Santonin, Eugenin, Gummigutharz, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, das weiche Harz der Myrrhe, und die Chrysophansäure. Nelkensäure, Zimmetsäure und Benzoesäure gehören ebenfalls hierher, aber bei der Bildung dieser ist gleichzeitig auch 1 Atom Wasser aufgenommen worden.

2. Eine zweite Klasse von Harzen bildet sich aus ätherischen Oelen nach dem vorhergehenden Gesetz, aber unter gleichzeitiger Aufnahme der Bestandtheile von Wasser.

Hierher gehören: Styracin, das leichtlösliche Euphorbiumharz, Anime, Erythroretin, Mastix, Bernstein, Pastoharz, Cerin, Lactucon, Caryophyllin, Elemiharz, Harz des Kuhbaums, Aloetin.

3. Andere Harze werden ebenfalls nach dem ersten Gesetz gebildet, aber zugleich unter Aufnahme von Sauerstoff, so dass sie also reine Oxydationsproducte der ursprünglichen Oele sind.

Dazu gehören: das Copaivabalsamharz, Sylvinsäure, Pimarsäure, J o h n s t o n's Harze von Pinus Abies, Oxysilvinsäure, Betulin, das Harz der Birkenrinde, Parietin, Athamantin, das schwerlösliche Euphorbiumharz, Myrrhin, Alpha- Beta- und Gammaharz des Copals und Dammarharz.

4. Eine vierte Reihe von Harzen wird eben so gebildet wie die dritte, jedoch unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser.

Auf diese Weise gebildete Harze sind: die Harze der Coniferen, Phäoretin, Aporetin und Jalappenharz.

5. Endlich werden einige Harze auf die Weise gebildet, dass die flüchtigen Oele nur Wasser aufnehmen.

So gebildete Harze sind: das weiche Harz des Elemi's, Perubalsamharz, Brean und Icican.

Ich überlasse es einem Jeden selbst zu entscheiden, welchen Nutzen die Wissenschaft aus diesen neu aufgestellten Gesetzen ziehen kann. Brauchten wir nichts darüber in anderen Beziehungen zu wissen, so scheint es mir, wie wenn unsere Kenntnisse durch ihre Aufstellung keinen Zuwachs erfahren haben.

Gutta Percha.

Im Laufe dieses Jahres ist, besonders in technischen Journalen, über die in jüngster Zeit in den Handel gekommene Gutta Percha viel geschrieben worden. Soubeiran [1]) bemerkt, dass dieser Körper in Europa zuerst im Jahre 1843 bekannt geworden sey durch eine Probe davon, welche Montgommeri von Singapore versandt habe. Nach White soll er aus dem Safte eines Baums erhalten werden, welcher in die Familie der Sapoteen gehört. Nach Itier [2]) gehört er den Artocarpeen an, Oxley [3]) gibt an, dass man aus einem ausgewachsenen Baume ungefähr 125 Pfund Gutta Percha erhalten könne.

Diese Gutta Percha hat eine graue Farbe, wird aber durch Behandeln mit warmem Wasser etwas heller, indem dieses einige Farbstoffe auszieht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hart, lederartig, fest, hornartig, etwas biegsam. Bei + 50° wird sie bieg-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XI, 17.
2) Buchn. Repert. XLVI, 110.
3) Daselbst, XLVI, 110.

samer, und sie zieht sich nur wenig zusammen, wenn man sie sehr ausdehnt. Bei + 65° bis 70° wird sie weich und sie lässt sich dann vollkommen formen, so dass man darin selbst Medaillen abdrucken kann. Bei + 150° wird sie durchsichtig, verwandelt ihre weissgraue Farbe in eine dunkelgraue, aber beim Erkalten nimmt sie ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder an.

Wasser, Spiritus, Alkalien und verdünnte Säuren üben keine Wirkung darauf aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie verkohlt, und durch Salpetersäure wird sie zu einem gelben Körper oxydirt. Aether, flüchtige Oele und Steinkohlenöl erweichen sie in der Kälte und lösen sie in der Wärme unvollständig auf. Terpenthinöl löst sie sehr gut auf, aber das beste Lösungsmittel dafür ist nach Vogel[1]) Schwefelkohlenstoff.

Soubeiran hat den in Terpenthinöl löslichen Theil der Gutta Percha analysirt, und er hat darin 83,5 bis 83,4 Procent Kohlenstoff und 11,3 bis 11,5 Procent Wasserstoff gefunden. Er scheint demnach wenig Sauerstoff zu enthalten. In Folge dieses Resultats berechnet er dafür die Formel $C^{12}H^{10}$, welche 87,8 Procent Kohlenstoff und 12,2 Procent Wasserstoff voraussetzt, entsprechend sehr nahe 87,2 Procent Kohlenstoff und 12,8 Procent Wasserstoff, welche Faraday bei der Analyse von Caoutchouc bekam.

Farbstoffe. Alizarin.

Schunck[2]) bereitet Alizarin auf folgende Weise: Das braune Extract, welches man durch Ausziehen des Krapps mit kaltem Wasser erhält, wird mehrere Stunden lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt, wobei

---

1) Buchn. Repert. XLVIII 402.

2) Philosoph. Magaz. XXXI, 46.

sich das Alizarin in langen haarförmigen Krystallen daraus abscheidet. Das Alizarin, welches sich so zuerst abscheidet, ist reiner und wird für sich gesammelt, was sich nachher abscheidet, ist schwierig von zugleich mit abgesetzten braunen Körpern zu befreien. Die Krystalle werden gehörig abgewaschen und dann mit warmer verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch sie eine glänzende gelbe Farbe annehmen. Löst man sie darauf in warmem Alkohol auf, so schiessen sie daraus beim Erkalten in durchsichtigen Blättern und Nadeln wieder an, welche einen schönen Glanz und eine rein gelbe Farbe haben, ohne Einmischung von etwas Roth. Sie verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne Rückstand und condensiren sich wieder zu gelben Nadeln und Blättern. Sie erleiden durch die kräftigsten Reagentien keine Veränderung. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert aufgelöst, und concentrirte Salpetersäure verändert sie kaum im Sieden. Chlor übt darauf keine Wirkung aus. Das Alizarin löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol und in Aether mit gelber Farbe. Alkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf. Die Verbindungen desselben mit alkalischen Erden sind roth und wenig löslich in Wasser. Es theilt einem Zeuge, welches mit essigsaurer Thonerde oder mit essigsaurem Eisenoxyd gebeizt worden ist, keine Farbe mit.

Setzt man Salzsäure oder Schwefelsäure zu einem Wasserextract des Krapps, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Alizarin enthält. Um aus diesem Niederschlage das Alizarin rein zu bekommen, verführt man nach Schunck auf folgende Weise: Der Niederschlag wird in wenig kaustischem Kali aufgelöst, die Lösung mit Eisenchlorid versetzt, wodurch ein rothbrauner Niederschlag gebildet wird,

welcher eine Verbindung von Eisenoxyd ist sowohl mit Alizarin als auch mit den braunen Stoffen. Wird dieser Niederschlag mit überschüssigem Eisenchlorid gekocht, so löst sich die Alizarin-Verbindung auf, während die mit den braunen Stoffen ungelöst zurückbleibt. Wird die dann abfiltrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Alizarin in gelben Flocken ab, und es kann darauf durch Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhalten werden.

Farbstoffe in der Anchusa tinctoria.

Bolley und Wydler[1]) haben den Farbstoff in der Anchusa tinctoria untersucht. Die zerschnittene Wurzel wird zuerst mit Wasser ausgezogen, so lange dieses sich damit noch färbt. Der Wurzel-Rückstand wird darauf in einer Real'schen Presse mehrere Male nach einander mit gewöhnlichem starken Spiritus ausgezogen, wodurch der rothe Farbstoff aufgelöst wird. Als die Verfasser nun versuchten, die erhaltene Lösung durch Destillation von dem Alkohol zu befreien, fanden sie, dass sich der Farbstoff durch die Hitze dabei veränderte, indem er zuerst eine violette und darauf eine graugrüne Farbe annahm. Diese Veränderung des Farbstoffs wird jedoch dadurch vermieden, dass man die Alkohollösung mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Wird die damit versetzte Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, so erhält man eine rothe Lösung. Diese wird mit Wasser geschüttelt, welches einen braunen Körper daraus wegnimmt, und darauf lässt sie beim Verdunsten eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse zurück, welche mit wenigen Ausnahmen alle die Eigenschaften besitzt, welche Pelletier von diesem Farbstoff angiebt. Dieser

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 141.

Farbstoff reagirt nicht sauer, und seine Lösung in Alkohol wird durch Zinnchlorid nicht gefällt aber violett gefärbt. Eisenchlorid bewirkt eine olivengrüne Färbung und nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt in der Lösung keine Fällung, aber basisches essigsaures Bleioxyd gibt darin einen graublauen Niederschlag, welcher sich ziemlich in Alkohol auflöst. Bolley und Wydler schlagen vor, diesen Farbstoff *Anchusin* oder *Alkannaroth* zu nennen. Sie haben denselben analysirt und nach den erhaltenen Resultaten dafür die Formel $C^{35}H^{20}O^{8}$ berechnet:

Anchusin. Alkannaroth.

	Gefunden	Berechnet
C^{35}	71,33	71,43
H^{20}	7,00	6,80
O^{8}	21,67	21,76.

Das angegebene gefundene Resultat ist das Mittel ihrer Analysen.

Der grüne Körper, welcher durch Kochen der Lösung des Alkannaroths in Alkohol gebildet wird, nennen Bolley und Wydler *Alkannagrün*. Sie erhielten ihn dadurch, dass sie den zur Trockne verdunsteten Rückstand zuerst mit Wasser behandelten, welches einen braunen Körper auszog, und dann mit Aether digerirten, worin sich das Alkannagrün mit schöner grüner Farbe auflöste. Das Alkannagrün löst sich in Alkohol und die Lösung ist im Durchsehen mehr violett als grün. Von kaustischem Kali wird es nur unbedeutend mit grüner Farbe aufgelöst und Salzsäure bewirkt in dieser Lösung einen braungrünen Niederschlag. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{34}H^{22}O^{8}$ repräsentirt, indem er darin fand:

Alkannagrün.

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	69,81	70,35	70,34
H^{22}	7,69	7,52	7,64
O^{8}	22,50	22,13	22,06.

Die Bildung desselben wird demnach dadurch erklärt, dass das Alkannaroth 2 Atome Wasser aufgenommen und 2 Atome Kohlensäure abgegeben hat, um Alkannagrün hervorzubringen. Dadurch wird die Bildung desselben der des Orcins analog, welcher Körper sich auf Kosten der Erythrinsäure durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Kohlensäure bildet.

Die Ursache dieser Metamorphose des Alkannaroths ist von Bolley und Wydler darin begründet gefunden worden, dass die Lösung des Alkannaroths in Alkohol, wie sie bei der Bereitung zuerst erhalten wurde, einen Ammoniak-haltigen Körper enthält, von dem sie aber nachher während der Reinigung befreit wird, indem sowohl das Alkannaroth als auch das Alkannagrün keinen Stickstoff enthalten. Sie fanden, dass dieser Stickstoff-haltige Körper in dem braunen Körper enthalten ist, welcher bei der für diese Stoffe vorgeschriebenen Reinigungsmethode abgeschieden wird, und sie haben denselben auch einer Elementar-Analyse unterworfen, aus deren Resultaten jedoch gegenwärtig noch kein anderer Schluss gezogen werden kann, als dass er in die grosse Classe von Verbindungen gehört, welche unter dem Namen Extractivstoffe begriffen werden, und welche im nahen Zusammenhang mit den Stickstoff-haltigen Körpern stehen, die in einem Theil der Ulmin- und Humin-Verbindungen vorkommen.

Farbstoff des Sandelholzes. Der Farbstoff des Sandelholzes ist von Bolley[1])

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 150.

studirt worden, wobei er aber der Erforschung der Hauptfrage nicht viel näher gekommen ist, als Pelletier schon vor ihm. Er hat diesen rothen Farbstoff aus ungleich dunkel gefärbten Holzproben bereitet, theils durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten der filtrirten Lösung, und theils durch Behandlung des Holzes mit verdünntem kaustischem Kali und Ausfällen des Farbstoffs durch Salzsäure. Dabei fand er durch Analyse, dass der Farbstoff des dunklen Holzes reicher an Sauerstoff ist, wie der des hellen Holzes, und dass man bei der Behandlung mit Kali einen noch Sauerstoff-reicheren Farbstoff bekommt. Auf diese Weise bekam er zwar Körper, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C^{54}H^{28}O^{16}$, $C^{54}H^{26}O^{18}$, $C^{54}H^{25}O^{19}$ und $C^{54}H^{25}O^{21}$ ausgedrückt werden kann, aber für deren Atomgewichte keine sichere Controle erhalten werden konnte.

Harmalaroth.

Fritzsche[1]) hat mitgetheilt, dass man aus dem Samen von Peganum-Harmala leicht einen rothen Farbstoff erhalten kann, wenn man diesen Samen in einem verschlossenen Gefässe mit starkem Alkohol behandelt. Schon im Laufe einer Woche nimmt das Pulver eine dunkelrothe Farbe an, die noch schöner und reiner wird, wenn man nun noch mehr Alkohol hinzusetzt. Die Erklärung der Bildung dieses Farbstoffs kann seiner Ansicht nach noch nicht gegeben werden, aber er glaubt doch, dass der Alkohol dabei einen wichtigen Einfluss ausübt, indem der Geruch desselben allmälig und in dem Maasse abnimmt, wie sich die Quantität des entstehenden rothen Farbstoffs vergrössert. Eine Absorption von Sauerstoff findet

1) Bullet. physico-mathematique de l'acad. des Sciences de St. Petersbourg 15 Octobre 1847.

dabei jedoch nicht statt. Der Farbstoff löst sich in Säuren und wird daraus durch Alkalien in Gestalt eines unkrystallisirten und geleeartigen Niederschlags wieder abgeschieden, und dieser Niederschlag hat eine schöne purpurrothe Farbe und löst sich nicht in Wasser auf. Beim Trocknen wird er undurchsichtig und dunkler gefärbt, und er scheint dabei etwas verändert zu werden, weil er nach dem Wiederauflösen nicht wieder purpurfarbig sondern gelbroth niedergeschlagen wird.

Orlean in mehreren Pflanzen.

Braconnot[1]) glaubt, dass der Orlean ein in mehreren Pflanzen, namentlich in den Früchten von Kürbis, Spargel, Bittersüss und in den Möhren vorkommender Farbstoff sei, und er hat mit dem aus Spargel einige Versuche angestellt. Werden Spargelbeeren mit Wasser zerrieben und der Saft durch ein leinenes Tuch ausgepresst, so setzt dieser, wenn man ihn ruhig stehen lässt, einen zinnoberrothen Bodensatz ab, der nach dem Auspressen und Trocknen das Ansehen einer Salbe hat, sich zwischen den Fingern kneten lässt und sich theilweise in fetten und flüchtigen Oelen mit orangerother Farbe auflöst, und welcher mit concentrirter Schwefelsäure sogleich eine indigoblaue Farbe annimmt. Einige andere daran gemachte Beobachtungen stimmen sehr wohl mit Orlean überein, so weit dieses aus den Eigenschaften geschlossen werden kann, welche diesem noch wenig wissenschaftlich bearbeiteten und untersuchten Farbstoff zukommen.

Farbstoffe in gewissen Pflanzen.

Legrip[2]) hat über einige von ihm ausgeführte vorläufige Versuche mit den Farbstoffen in Hedera

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 362.
2) Journ. de Ch. medic. III, 188.

quinquefolia, Vitis vinifera und Dahlia einen kurzen Aufsatz mitgetheilt, und Malapert[1]) hat eben so unvollständige Versuche über Silene nutans bekannt gemacht.

Etwas ausführlicher hat Wittstein[2]) den rothen Farbstoff in Vitis hederacea studirt, aber da er dabei noch nicht zu positiven Resultaten gekommen ist, und da er ausserdem, gleichwie die beiden vorhin angeführten Chemiker versprochen hat, seine Versuche fortzusetzen und dann genauer darüber zu berichten, so glaube ich hier nur anführen zu müssen, dass man sich mit der Bearbeitung dieser Gegenstände beschäftigt.

Zerstörung der Farbstoffe durch rothes Blutlaugensalz und Kali.

Mercer[3]) hat die Beobachtung gemacht, dass ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und kaustischem Kali eine sehr oxydirende Einwirkung auf mehrere organische Farbstoffe ausübt, und er fügt hinzu, dass er davon in mehreren Fällen eine Anwendung beim Kattundrucken gemacht habe. Das zugesetzte freie Kali verwandelt sich dabei in Cyankalium auf Kosten des Eisencyanids, welches dadurch zu Eisencyanür reducirt wird, während der Sauerstoff des Kali's auf den organischen Körper einwirkt. Als zu einem Vorlesungs-Versuch geeignet empfiehlt er mit Indigoblau gefärbten Kattun zuerst in eine Lösung von Kaliumeisencyanid und darauf in eine schwache Lösung von Kali einzutauchen.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Hesperidin.

Ricker[4]) hat in einem aus Bergamottöl abgeschiedenen Bodensatze Hesperidin gefunden. Dieses Hesperidin wurde in siedendem Alkohol aufgelöst, worauf es sich daraus beim Erkalten in Gestalt von

1) Journ. de Ch med. III, 237.
2) Buchn. Repert. XLVI, 317.
3) Philos. Magaz. XXXI, 126.
4) Journ. für pract. Pharm. XIV, 326.

kleinen farblosen Krystallbüscheln wieder absetzte. Es ist geschmacklos, schmilzt beim Erhitzen und entwickelt dabei einen etwas angenehmen Geruch, aber ohne dass man dabei Ammoniak erkennt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst und durch Wasser daraus wieder weiss niedergeschlagen. Es ist unlöslich in kalter Kalilauge, aber beim Erwärmen darin wieder auflöslich, und Säuren scheiden es als ein weisses Pulver wieder ab.

Stoffe in Anacardium occidentale.

Städeler[1]) hat gewisse von den Bestandtheilen in der Frucht von Anacardium occidentale genauer studirt. Die Kerne dieser Früchte enthalten ein mildes fettes Oel, aber das Pericarpium derselben in seinen Zellen einen braunen, ölig-fliessenden Saft, der einen brennend scharfen Geschmack hat und welcher Blasen und Entzündung auf der Haut hervorbringt. Dieser balsamartige Körper ist der eigentliche Gegenstand von Städeler's Untersuchungen gewesen.

Um diesen ölartigen Körper aus den Früchten auszuziehen, werden die Früchte zunächst von ihren Kernen befreit, darauf zerstampft und mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung wird filtrirt, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, um Gerbsäure auszuziehen. Der Rückstand beträgt nun $\frac{1}{3}$ vom Gewicht der Fruchtschale, und er bildet einen ölartigen, rothbraunen, geruchlosen Körper. Löst man diesen in der 15 bis 20fachen Gewichtsmenge Alkohol und digerirt man die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so erhält man einen Niederschlag von *anacardsaurem* Bleioxyd, während ein Zersetzungs-Product der Säure dieses Salzes, *Cardol*, in dem Alkohol aufgelöst zurückbleibt.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 137.

Die *Anacardsäure* wird dann dadurch erhalten, dass man das gefällte Bleisalz mit Wasser anrührt und mit Ammoniumsulfhydrat zersetzt, wobei Schwefelblei und anacardsaures Ammoniumoxyd gebildet werden. Nach dem Auswaschen des Schwefelblei's setzt man zu der Lösung des Ammoniumoxydsalzes Schwefelsäure, welche die Anacardsäure in Gestalt einer weichen zusammenhängenden Masse niederschlägt, die nach einiger Zeit erstarrt. Sie wird dann mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst, der Lösung genau so viel Wasser zugesetzt, dass sie gerade anfängt getrübt zu werden, darauf zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von Bleiessig versetzt, bis sich der färbende Körper und damit zugleich auch eine nicht unbedeutende Portion von der Anacardsäure in Gestalt von dunklen ölartigen Körpern niedergeschlagen hat. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit geklärt und farblos. Sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, wobei eine schwarze in Aether lösliche Bleiverbindung ungelöst zurückbleibt. Die Alkohollösung ist jedoch noch roth und sie muss daher noch ein Mal auf die angeführte Weise mit Bleiessig behandelt werden. Auf diese Weise kann aber die Lösung doch nicht völlig farblos gemacht werden, sondern zu diesem Endzweck muss sie mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt etwas gekocht werden, worauf sich beim Erkalten ein brauner Körper daraus absetzt, und die Flüssigkeit dann vollkommen farblos wird. Vor der Fällung mit basischem essigsauren Bleioxyd kann die Lösung nicht durch kohlensauren Baryt farblos erhalten werden. Die farblose Lösung der Anacardsäure wird mit starkem Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von neutralem

Anacardsäure.

essigsaurem Bleioxyd in Alkohol ausgefällt. Dabei schlägt sich das anacardsaure Bleioxyd pulverförmig nieder. Es wird gesammelt, ausgewaschen, in Alkohol suspendirt und entweder durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die sich abscheidende Anacardsäure von dem Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die Anacardsäure setzt sich dann ölartig ab, aber sie erstarrt nachher, wenn der Rest des Alkohols freiwillig davon abdunsten gelassen wird.

Die Anacardsäure ist eine weisse, krystallinische Masse, welche bei + 26° schmilzt und dann erst nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarrt. Sie ist geruchlos, schmeckt gewürzhaft und etwas brennend. Sie kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass sie in dieser Temperatur condensirbare Gase gibt. Aber bei + 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, wiewohl sie dabei keine Gewichts-Veränderung erleidet. Ueber + 200° wird sie zersetzt und dann bildet sie ein ranziges Product. Sie brennt mit heller rusender Flamme, macht auf Papier einen Fettfleck, und ist schwerer als Wasser. Setzt man sie längere Zeit dem Zutritt der Luft aus, so wird sie flüssig und nimmt einen ranzigen Geruch an. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf und die Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Ihre Zusammensetzung ist = $C^{44}H^{30}O^{5} + 2\dot{H}$, oder in Procenten:

	Gefunden			Berechnet
C^{44}	75,06	75,02	75,07	75,04
H^{32}	9,17	9,19	9,19	9,07
O^{7}	15,79	15,79	15,74	15,89

Das hiernach für die wasserhaltige Säure berechnete Atomgewicht ist = 4179,68. Mit Basen bildet

sie theils neutrale und theils saure Salze, d. h. Salze, worin entweder ein oder die beiden Wasseratome durch Basen ersetzt sind.

Anacardsaures Kali. Das *neutrale Salz* wird erhalten, wenn man eine nicht gar zu starke Lösung von Kali so lange mit Anacardsäure versetzt, als sich die Säure ohne Trübung auflöst. Durch Wasser scheidet sich dann aus der Flüssigkeit kein saures Salz ab. Leitet man aber Kohlensäuregas in die concentrirte Lösung des neutralen Salzes, so scheidet sich ein *saures Salz* in weissen Flocken ab. Dieses saure Salz löst sich in Alkohol, Aether und in Wasser, und aus der Lösung in Wasser schlägt es sich durch eine selbst sehr geringe Quantität von einem fremden Salz wieder nieder.

Anacardsaures Ammoniumoxyd ist ein dickflüssiges Liquidum, welches im luftleeren Raume unter Verlust von Ammoniak zu einer seifenartigen, nicht krystallinischen Masse eintrocknet.

Anacardsaure Kalkerde wird niedergeschlagen, wenn man die Lösungen von Anacardsäure und Chlorcalcium in Alkohol vermischt und dann Ammoniak hinzugefügt. Das bei + 60° getrocknete Salz besteht aus $\dot{C}a^2C^{44}H^{50}O^5 + 2\dot{H}$. Bei + 100° scheint es die Hälfte seines Wassers zu verlieren.

Anacardsaure Baryterde ist $= \dot{B}a^2C^{44}H^{50}O^5$, nachdem sie bei + 80° getrocknet worden ist. Bei diesem Trocknen wird sie braun.

Anacardsaures Eisenoxyd. Vermischt man die Lösungen von Eisenchlorid und Anacardsäure in Alkohol in dem Verhältnisse mit einander, dass sie ein neutrales Salz bilden können, so schlägt sich, wenn man dann Ammoniak hinzufügt, nicht alle Anacard-

säure nieder, sondern man erhält einen dunkelbraunen, harzigen Absatz, der in Wasser und in Alkohol unauflöslich ist, sich aber in Aether auflöst, und welcher nach einer Bestimmung des Eisenoxydgehalts darin = $\ddot{F}e + (C^{44}H^{30}O^{5})^{3} + 2\ddot{F}e\dot{H}^{3} + 3\dot{H}$ zu seyn scheint. Setzt man hinreichendes Ammoniak auf ein Mal zu, so scheint zwar das neutrale wasserfreie Salz gebildet zu werden, aber durch mehr Ammoniak wird ein Theil der Säure wieder ausgezogen, wobei sich ein Salz mit doppelt so vielem Eisenoxyd zu bilden scheint.

Das *Eisenoxydulsalz* fällt weiss nieder, aber es wird in der Luft dunkler. Das *Kobaltoxydulsalz* ist ein flockiger violetter und das *Nickeloxydulsalz* ein weisser Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd schlägt sich weiss, schwer und körnig nieder, wenn man die Lösungen von Anacardsäure und neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt. Unter einem Mikroscope zeigt es sich aus concentrisch-strahligen Kugeln zu bestehen. Beim Aufbewahren nimmt dieses Salz eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch an. Seine Zusammensetzung ist = $\dot{P}b^{2}C^{44}H^{30}O^{5}$, oder

	Gefunden		Berechnet
C^{44}	47,23	47,68	47,43
H^{30}	5,43	5,51	5,37
O^{5}	6,92	6,78	7,18
$\dot{P}b^{2}$	40,42	40,03	40,02

Anacardsaures Bleioxyd bildet mit *essigsaurem Bleioxyd* ein Doppelsalz = $\dot{P}bC^{4}H^{3}O^{3} + (\dot{P}b + \dot{H})C^{44}H^{30}O^{5}$, welches sich unter gewissen Umständen, besonders in der Kälte bildet. Dieses Salz, welches vollständig analysirt worden ist, bildet kugelförmige und strah-

lenförmig zusammen gruppirte Blätter, welche zuweilen die Grösse einer Wallnuss haben. Beim Behandeln mit Aether löst sich daraus nur saures anacardsaures Bleioxyd auf, während essigsaures Bleioxyd ungelöst zurückbleibt.

Anacardsaures Silberoxyd schlägt sich aus concentrirten Lösungen schwer und pulverförmig aber unkrystallinisch nieder. Es ist etwas in Alkohol auflöslich, und verändert sich nur langsam und unbedeutend im Lichte. Wird bei der Bereitung Ammoniak angewendet, so erhält man ein Salz, welches beim Trocknen braun wird, selbst im Dunkeln, und welches sich im Lichte bald schwärzt. Die Zusammensetzung des bei + 80° getrockneten Salzes ist $= (\dot{A}g + \dot{H}) C^{44}H^{30}O^{5}$, oder in Procenten:

	Gefunden	Berechnet
C^{44}	57,56	57,56
H^{31}	6,82	6,74
O^{6}	10,25	10,45
$\dot{A}g$	25,37	25,25.

Durch Einleiten von Salpetersäuregas in die Lösung der Anacardsäure in Alkohol konnte Städeler nicht die Aethyloxyd-Verbindung dieser Säure hervorbringen, indem, wenn nachher Wasser zugesetzt wurde, sich nur unveränderte Säure abschied, deren Natur durch Analyse bestätigt wurde.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Anacardsäure in grosser Menge mit einer schwach blutrothen Farbe aufgelöst, aber Wasser scheidet sie unverändert daraus wieder ab. Lässt man der Schwefelsäure langsam Wasser anziehen, so bildet sich eine zähe Harzmasse, welche sich leicht in Ammoniak auflöst und durch Säuren daraus in Flocken abgeschieden wird.

Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht verwandelt die Anacardsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in eine schwammähnliche, hellgelbe Masse, welche eine ausserordentliche Zähigkeit besitzt. Beim Kochen löst sie sich in der Salpetersäure vollkommen auf und wird die Lösung dann sich selbst überlassen, so setzt sich eine bedeutende Quantität von Krystallen daraus ab, welche Städeler für Korksäure hält. Die Flüssigkeit, welche bei der Behandlung der Anacardsäure mit Salpetersäure überdestillirt, enthält Buttersäure.

In Folge der angeführten Versuche so wie auch wegen des Umstandes, dass sich die Anacardsäure nicht mit Lipyloxyd verbunden befindet und auch das jetzt folgende Cardol nicht die Stelle des Lipyloxyds vertritt, ist Städeler der Ansicht, dass die Anacardsäure auf der Grenze zwischen den eigentlichen fetten Säuren und den Harzen stehe.

Cardol.

Das *Cardol* ist in der Lösung enthalten, aus welcher die Anacardsäure durch Bleioxyd abgeschieden worden ist, aber gemengt mit einigen ihrer Oxydationsproducte, die sich mit Ammoniak verbunden haben. Um diesen Körper rein zu bekommen, wird die Lösung mit kleinen Portionen Bleioxydhydrat gekocht, wobei sich Ammoniak entwickelt und eine violette Bleioxyd-Verbindung abscheidet, welche abfiltrirt wird. Die filtrirte und durch Destillation von einem Theil des Alkohols befreite Flüssigkeit ist dunkel weinroth und sie enthält ein nur noch wenig unreines Cardol. Diese nun concentrirte Lösung wird mit Wasser bis zur anfangenden Fällung vermischt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Wasser versetzt und aufgekocht. Während des Kochens wird basisches essigsaures Bleioxyd tropfenweise zugesetzt,

bis die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat und sich ein brauner Absatz an dem Glase fest abgelagert hat. Die dann abfiltrirte farblose Lösung wird durch Schwefelsäure von Bleioxyd befreit, worauf sie beim Verdunsten das Cardol gibt.

Das auf diese Weise bereitete Cardol ist ein ölartiges Liquidem, welches in grösserer Masse eine röthliche Farbe hat. Bei Gegenwart von basischen Bleisalzen oxydirt es sich so leicht, dass eine farblose Lösung schon während des Filtrirens eine schwach rothe Farbe annimmt, und nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag absetzt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen reagiren neutral. In der Kälte hat es keinen Geruch, aber beim Erwärmen entwickelt es einen schwachen angenehmen Geruch. Sein specif. Gewicht bei + 23° ist = 0,978. Es lässt sich nicht verflüchtigen, sondern es wird beim Erhitzen zersetzt, wobei sich ein dünnflüssiges Liquidum bildet, und es verbrennt mit leuchtender rusender Flamme. Die Zusammensetzung des Cardols drückt Städeler mit der Formel $C^{42}H^{31}O^{4}$ aus, indem er bei der Analyse darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	80,00	80,08	80,04
H^{31}	9,86	9,80	9,81
O^{4}	10,14	10,12	10,15.

Sein Atomgewicht ist = 3941,92. Es enthält weder Stickstoff, noch Schwefel oder Phosphor. Das Cardol vereinigt sich mit Basen, aber es hat nur ein höchst schwaches Vereinigungsstreben dazu, und leicht reducirbare Metalloxyde werden dadurch reducirt. Eine Lösung von Cardol in schwachem Alkohol wird nicht durch neutrales aber wohl durch basisches es-

sigsaures Bleioxyd gefällt, und der weisse Niederschlag löst sich leicht in Alkohol. Nach dem Auswaschen mit schwachem luftfreien Alkohol und nachherigen Trocknen im luftleeren Raume und darauf bei + 80° wird er von $\dot{P}bC^4H^3O^3 + \dot{P}b^5C^{42}H^{31}O^4$ ausgemacht, indem das Resultat der Analyse war:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	34,25	34,02
Wasserstoff	4,20	4,18
Sauerstoff	6,74	6,88
Bleioxyd	54,81	54,92.

Dieser Niederschlag ist also eine Verbindung von Cardol-Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, worin das Cardol beim Eintritt kein Wasser abgegeben hat. Wird dieser Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich Essigsäure. Wahrscheinlich ist das essigsaure Bleioxyd-Glied basisch. Salpetersaures Silberoxyd übt keine Reaction aus, wird aber Ammoniak zugesetzt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich jedoch bald wieder zersetzt unter Abscheidung von reducirtem Silber.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cardol mit intensiv rother Farbe auf, indem das Cardol dadurch zersetzt wird, aber eine gepaarte Schwefelsäure bildet sich dabei nicht. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Cardol in einen dickflüssigen, cochenillrothen Körper, welcher in wasserhaltigem kaustischen Kali und in Ammoniak unlöslich ist, der sich aber auflöst, wenn man Alkohol zusetzt, und welcher dann aus dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd mit violetter Farbe gefällt wird. Tropft man Cardol auf Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, so bildet sich zuerst eine ziegelrothe Masse und darauf aus dieser

ein zinnoberrothes Pulver. In der Wärme entsteht daraus ein orangerothes Harz.

Uebergiesst man das Cardol mit einer etwas starken Kalilauge, so bildet sich daraus eine gelbe zähe Masse, welche sich allmälig darin auflöst, und die gebildete Lösung wird in der Luft intensiv blutroth, worauf sie mit Erd- und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge gibt. Wird die Lösung in Kali längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt bei einer Temperatur von + 60° bis + 80°, so färbt sie sich rothbraun und beim Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure wird nun eine harzartige Verbindung abgeschieden, die sich in Aether auflöst. Wird diese Lösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt eine schwarzbraune Kali-Verbindung ungelöst zurück, während sich ein bedeutender Theil davon auflöst. Diese Lösung in Alkohol zeigt einen eigenthümlichen Dichroismus, weil sie im Durchsehen rothbraun ist, aber im reflectirten Lichte schön grün und undurchsichtig. Vermischt man diese Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, so wird ein rothbrauner, nach dem Trocknen zimmetfarbiger Niederschlag gebildet. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether, und er wird aus dieser Lösung durch Alkohol niedergeschlagen. So gereinigt und getrocknet bei + 80° hat er sich nach der Formel $\dot{P}b^3(C^{42}H^{50}O^7)^2$ zusammengesetzt herausgestellt, indem die Analyse ergeben hatte:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	50,96	49,91
Wasserstoff	6,05	5,92
Sauerstoff	11,47	11,08
Bleioxyd	32,08	33,09.

Nach diesen Resultaten hat er sich also dadurch

gebildet, dass das Cardol 4 Atome Sauerstoff aufgenommen und damit 1 Atom Wasser und 1 Atom von dem neuen Körper gebildet hat.

Das Cardol ist in medicinischer Beziehung der wirksame Bestandtheil der Frucht von Anacardium occidentale, und es scheint nach den Versuchen, welche Städeler an sich selbst damit angestellt hat, auch das weit theurere Cantharidin nicht allein ersetzen, sondern selbst in vielen Fällen übertreffen zu können.

Cannabin.

T. und H. Smith [1]) haben aus dem indischen Hanf, Cannabis indica, einen eigenthümlichen harzähnlichen, narkotisch wirkenden Körper ausgezogen, den sie *Cannabin* nennen. Die zerschnittene Pflanze wird zuerst mit Wasser digerirt, so lange sich dieses noch damit färbt, und der Rückstand darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Die dann wieder getrocknete Pflanze wird mit starkem Alkohol behandelt und die erhaltene Lösung mit Kalkhydrat versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet, den man abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure von Kalk befreit. Nachdem der abgeschiedene Gyps abfiltrirt worden ist, wird der Alkohol bis zur Trockne abdestillirt, und was nun zurückbleibt, ist das Cannabin. Dieser Körper hat in Masse eine braune Farbe, die aber in dünneren Schichten heller ist. Er schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Gratiolin und Digitalin.

Walz [2]) hat Bereitungsmethoden für *Digitalin* und *Gratiolin* angegeben, und er findet zwischen diesen Körpern eine grosse Uebereinstimmung. Seine Bereitungsmethode des Digitalins ist wenig von der

---

1) Journ. de Ch. med. III, 417. Buchn. Repert. XLV, 72.
2) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV, 20.

schon früher angewandten verschieden, aber dagegen ist sein Verfahren zur Darstellung des Gratiolins wesentlich abweichend von dem, welches Marchand[1]), der Entdecker dieses Körpers, angegeben hat, jedoch sehr ähnlich der Bereitung des Digitalins. Das Alkoholextract der Gratiola officinalis wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Gratiolin u. s. w. auszieht. Die Lösung in Wasser wird mit basischem essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelsäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Gratiolin mit Gerbsäure ausgefällt, und das erhaltene gerbsaure Gratiolin durch frisch gefälltes Bleioxydhydrat in Alkohol zersetzt, welcher letztere dann das frei gewordene Gratiolin auflöst. Die Alkohollösung wird durch Blutlaugenkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet, wobei das Gratiolin als eine krystallinische Masse erhalten wird.

Da der mit Alkohol ausgezogene Theil der Pflanze noch Gratiolin enthält, so empfiehlt Walz folgende bessere Methode für die Bereitung des Gratiolins: Die durch Kochen der Pflanze mit Wasser erhaltene Lösung wird in einer der Siedhitze nahen Temperatur mit fein geschlämmter Bleiglätte und 5 Procent Bleiessig behandelt, bis sie fast farblos geworden ist. Nachdem dann das Abgeschiedene abfiltrirt worden ist, wird das noch in der Lösung vorhandene Bleioxyd durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff abgeschieden, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gratiolin durch Gerbsäure ausgefällt und das dabei erhaltene gerbsaure Gratiolin auf die vorhin angeführte Weise behandelt.

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 725.

Gentianin.

Der Bestandtheil der Enzianswurzel, welcher von verschiedenen Chemikern die verschiedenen Namen: *Gentianin*, *Gentisin* und *Gentisinsäure* erhalten hat, ist in Redtenbacher's Laboratorium von Baumert[1]) untersucht. Dieses Gentianin wird auf die Weise bereitet, dass man zuerst den bitteren Bestandtheil aus der Wurzel mit Wasser auszieht, und darauf die wieder getrocknete Wurzel mit starkem Alkohol behandelt. Wird der Alkohol-Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so wird noch etwas von dem bitter schmeckenden Bestandtheil u. s. w. ausgezogen, während das Gentianin, ein dem Caoutchouc ähnliches Harz, Fett und etwas von dem Bitterstoff ungelöst zurückbleiben. Das Fett wird mit Aether ausgezogen, und darauf wird das Gentianin durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol rein erhalten. Auf diese Weise erhält man $\frac{1}{2000}$ Gentianin vom Gewicht der Wurzel.

Das Gentianin krystallisirt in schmalen, hellgelben, ganz geschmacklosen Nadeln, und ist in Wasser so schwer löslich, dass ein Theil davon 3630 Theile Wasser erfordert, um bei + 16°. aufgelöst zu werden. In Aether löst es sich leichter auf, aber am leichtesten wird es von siedendem Alkohol aufgelöst. Alkalien lösen es leicht und mit goldgelber Farbe auf. Es enthält kein Krystallwasser, indem man es bis zu 200° erhitzen kann, ohne dass es Wasser abgibt oder sonst zersetzt wird, wiewohl es in dieser Temperatur seinen Glanz verliert. Bei + 300° bis + 340° sublimirt es sich, wird aber dabei grösstentheils zersetzt. Nach den mit dem Gentianin selbst und den Verbindungen desselben ausgeführten Analysen glaubt Bau-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXII, 105.

mert die Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^5O^5$ auszudrücken, indem er das Gentianin in Procenten zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	65,05	64,09	65,04	65,11
H^5	4,45	4,24	4,10	3,87
O^5	30,80	30,67	30,86	31,02.

Das Gentianin hat keinen Einfluss auf Pflanzenfarben. Ungeachtet es sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien vereinigen kann, so glaubt Baumert doch, dass es den indifferenten Körpern angehöre. Aber was ist dann indifferent? Es treibt Kohlensäure aus einem Theil der kohlensauren Salze, aus anderen Verbindungen wird das Gentianin durch Kohlensäure ausgetrieben.

Die Verbindungen des Gentianins mit *Natron* krystallisiren leicht in goldgelben Nadeln, theils mit und theils ohne Wasser, und in dem ersteren Falle verwittern sie in der Luft. Sie reagiren alkalisch und sind in Wasser leichter löslich als das Gentianin selbst. Durch Wasser werden sie zersetzt in Gentianin, welches sich abscheidet, und in Natron, welches in der Luft Kohlensäure anzieht. Von Alkohol werden sie leicht aufgelöst, aber sie dürfen nicht viel gewaschen werden, weil sich dabei ihr Gehalt an Natron fortwährend vermindert, bis zuletzt nur noch reines Gentianin übrig ist. *Dreifach Gentianin-Natron*, $\dot{N}a + 3C^{14}H^5O^5$, wird durch Kochen des Gentianins mit kohlensaurem Natron und 90 procentigem Alkohol erhalten, worauf die Verbindung aus dem filtrirten Alkohol beim Erkalten in Nadeln anschiesst, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Wird diese Verbindung in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser mit der

Vorsicht versetzt, dass sich noch kein Gentianin abscheidet, so erhält man, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Masse mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen und die Lösung verdunstet wird, Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren *Zweifach Gentianin-Natron* sind = $\dot{Na} + 2C^{14}H^{5}O^{5} + 8\dot{H}$. Bei + 100° verlieren diese Krystalle die in der Formel angegebenen 8 Atome Wasser. Als Baumert versuchte, das Gentianin mit kaustischem Natron zu kochen, so bekam er nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Behandeln der trocknen Masse mit absolutem Alkohol nicht eine Verbindung von 1 Atom Gentianin und 1 Atom Natron, sondern eine Verbindung von 2 Atomen Gentianin und 1 Atom Natron. Wird eine Lösung von Gentianin in Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gekocht, ohne dass sich dabei Gentianin abscheidet, so erhält man nach Baumert, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet wird, Krystalle von *Sechsfachem Gentianin-Natron*, = $\dot{Na} + 6C^{14}H^{5}O^{5} + \dot{H}$. Diese Krystalle verlieren bei + 100° ihr Krystallwasser.

Die Verbindungen des Gentianins mit *Kali* sind sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrer Krystallform denen des Natrons ähnlich. *Vierfaches Gentianin-Kali*, $\dot{K} + 4C^{14}H^{5}O^{5} + 3\dot{H}$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gentianin in Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser vermischt, aber so dass noch kein Gentianin abgeschieden wird. Verdunstet man dann die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt die zurückgebliebene trockne

Masse mit 90 procentigem Alkohol, so krystallisirt aus diesem das verlangte Salz in sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln aus. Die 3 Atome Wasser gehen daraus bei + 100° weg. Die Verbindung = $2\dot{K} + 5C^{14}H^{5}O^{5} + 16\dot{H}$ bildet sich, wenn man Gentianin und kaustisches Kali so lange mit 90 procentigem Alkohol kocht, bis sich alles Gentianin aufgelöst hat. Aus der filtrirten Lösung schiesst dann das Salz in goldgelben seideglänzenden Nadeln an, welche bei + 100° die in der Formel angegebenen 16 Atome Wasser abgeben. Wird die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz angeschossen ist, weiter verdunstet, so schiesst daraus *Zweifaches Gentianin-Kali*, $\dot{K} + 2C^{14}H^{5}O^{5} + 5\dot{H}$, an, welches ebenfalls bei + 100° sein Krystallwasser abgibt. Eine Verbindung von 1 Atom Kali und 1 Atom Gentianin konnte Baumert nicht darstellen.

Gentianin-Baryt, $\dot{B}aC^{14}H^{5}O^{5}$, wird als ein flockiger orangerother Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung des Gentianins in Alkohol mit Barytwasser versetzt. In der Luft zieht es sehr begierig Kohlensäure an. Dieselbe Verbindung scheint sich auch zu bilden, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Gentianin und Chlorbarium oder essigsaurem Baryt in Spiritus setzt.

Gentianin-Bleioxyd. Eine Lösung von Gentianin in Alkohol wird nicht durch neutrales, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, und dieses bildet einen orangefarbigen Niederschlag. Der Gehalt an Bleioxyd in diesem Salz variirt sehr, je nach dem man bei der Bereitung verschieden verfahren hat.

Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und schweflige

Säure wirken nicht auf Gentianin ein und sie lösen nicht mehr davon auf, wie blosses Wasser. Reibt man Gentianin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, wenn eine Temperatur-Erhöhung dabei vermieden wird. Neutralisirt man dann die Lösung mit kohlensaurem Baryt, so kann das Gentianin wieder abgeschieden werden. Das erste Hydrat der Schwefelsäure löst das Gentianin mit gelber Farbe auf und Wasser scheidet es in gelben Flocken daraus wieder ab. Das Gentianin verändert sich nicht, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure selbst mehrere Tage lang kocht.

Reine Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht löst Gentianin mit dunkelgrüner Farbe auf, und Wasser scheidet dann ein grünes Pulver daraus ab, während die Flüssigkeit gelb übrig bleibt. Das Wasser muss allmälig zugesetzt werden, weil der Niederschlag sonst braun gefärbt erhalten wird. Dieser Niederschlag, welcher *Nitrogentianin* genannt werden mag, zeigte sich, als er nach dem Trocknen unter einer Luftpumpe analysirt wurde, als eine Verbindung von 1 Atom Gentianin und 1 Atom Salpetersäure, indem er darin fand:

Nitrogentianin.

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	45,60	45,72	45,90
$\bar{H}^{5}$	2,54	2,53	2,73
$\bar{N}$	7,76	—	7,65
O^{10}	44,10	—	43,72.

Aber nach weiterem Trocknen bei + 100° hatte er 3,97 Procent = 1 Atom Wasser verloren, und Baumert nimmt daher an, dass er nach der Bezeichnungsweise in der Substitutions-Theorie mit der Formel $C^{14}\left.\begin{matrix}\bar{H}^{4}\\ \ddot{\ddot{\bar{N}}}\end{matrix}\right\}O^{5} + \dot{\bar{H}}$ repräsentirt werden müsse, welche Formel ich jedoch in $C^{14}\bar{H}^{4}O^{4}\ddot{\ddot{\bar{N}}} + \dot{\bar{H}}$ verändern will. Für diese Ansicht spricht ausserdem der Um-

stand, dass wenn man das Nitrogentianin siedend in kaustischem Kali auflöst und die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, sich rothe Flocken abscheiden, welche sich nicht mehr, wie es mit Gentianin der Fall ist, in Alkohol auflösen. Es ist zu bedauern, dass diese Flocken nicht genauer studirt und analysirt worden sind. Das Nitrogentianin löst sich auch mit Leichtigkeit in Ammoniak auf und die Lösung hat eine rothe Farbe. Leitet man Ammoniakgas über Gentianin, so wird es von diesem absorbirt.

Behandelt man das Gentianin mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, dass sich die Flüssigkeit erhitzt, so tritt eine so gewaltsame Reaction ein, dass sie zuweilen mit einer Feuer-Erscheinung begleitet ist und ein Theil von dem Körper verkohlt wird. Verhindert man dagegen die Temperatur-Erhöhung, so bekommt man eine rothe Lösung, woraus Wasser ein gelbes Pulver niederschlägt, welches unter einem Mikroscope als ein Gemisch von Prismen und unkrystallisirten Theilen erscheint. Dieser Niederschlag zeigte sich nach dem Auswaschen mit warmem Wasser bei der Analyse, wobei der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt wurde, nach der Formel $C^{14}H^{4}N^{2}O^{10}$ zusammengesetzt. Ein zweites Mal, wo eine noch stärkere Salpetersäure angewandt wurde, bildete sich ein Körper, der einen anderen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff herausstellte, der mit der Formel $C^{14}H^{5}N^{2}O^{11}$ übereinstimmte, und also darlegt, dass dieses Reactions-Verhalten genauer geprüft werden muss. Setzt man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Gentianin längere Zeit fort, so erhält man nur gasförmige Producte, aber Oxalsäure bildet sich dabei nicht.

Leitet man Chlorgas in die Lösung des Gentianins

in Alkohol, so scheiden sich hellgelbe Flocken ab, welche Chlor enthalten, und die Alkohollösung lässt darauf beim Verdunsten eine braune Harzmasse zurück.

Wird Gentianin mit kaustischem Kali geschmolzen, so färbt sich die Masse braun, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt. Wird dann die Masse in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so liefert der Alkohol beim Verdunsten nadelförmige Krystalle, welche, wie es scheinen will, eine eigenthümliche Säure sind, worin aber kein oxalsaures Kali enthalten ist.

Lactucarium. Ludwig[1]) hat in Wackenroder's Laboratorium eine von Thieme und Ruickholdt angefangene Untersuchung des aus Lactuca virosa erhaltenen und eingetrockneten Milchsafts fortgesetzt, welcher in seinem rohen Zustande *Lactucarium* genannt worden ist. Er hat gefunden, dass dieser Körper enthält:

Lactucon	44—53	Procent.
Ein weiches Harz und Wachs	4	—
Lactucin, Lactucasäure und Oxalsäure	1	—
Eine nicht flüchtige Säure, die nicht bitter schmeckt, Silberoxyd reducirt, und einen der Valeriansäure ähnlichen Geruch besitzt	?	—
Eiweiss	7	—
Mannazucker	2	—
Einen bitter schmeckenden, indifferenten und in rhombischen Prismen krystallisirenden Körper	?	—
Asche, welche Kali, Natron, Mangan Eisen und wenig Kalk enthält	3—6	—

1) Archiv der Pharm. LI, 131.

Lactucon.

Thieme und Ruickholdt, welche gleichwie Ludwig alle ihre Analysen mit der Annahme eines bestimmt unrichtigen Atomgewichts für Kohlenstoff, nämlich = 75,854, berechnen, haben nicht angegeben, auf welche Weise das von ihnen analysirte Lactucon bereitet worden war. Inzwischen geben sie Zusammensetzungsformeln an, welche von der von Lenoir [1]) sehr verschieden sind, nämlich Thieme und Ruickholdt C^8H^7O und Ludwig $C^{12}H^{10}O$.

Ludwig bereitet das Lactucon auf die Weise, dass er Lactucarium mit Wasser auszieht und das Ungelöste mit 90procentigem Alkohol behandelt. Die Lösung in Alkohol wird abfiltrirt, der Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann mit Alkohol, woraus dann das Lactucon durch Umkrystallisationen rein erhalten wird. Aus dem Milchsaft wird es erhalten, wenn man ihn mit Wasser vermischt, worauf sich eine weisse käsige Masse abscheidet, welche dem grössten Theil nach Lactucon ist, welches daraus rein erhalten wird, wenn man sie mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt.

Den von Lenoir angegebenen Eigenschaften des Lactucons mag noch die von Ludwig bemerkte hinzugefügt werden, dass es beim Kochen mit Wasser zusammenbackt. Erhitzt man es in einer verschlossenen Glasröhre in einem Bade von Chlorzink, so ist es noch bei + 55° pulverförmig, aber bei + 70° schrumpft es kriechend zusammen und entwickelt bei + 90° saure aromatische Dämpfe. Der Gewichtsverlust ist bei + 100° nur unbedeutend; bei + 148° ist es zähe und terpenthinähnlich, bei + 160° ist es dickflüssig, zwischen + 180° und 190° dünnflüssig, durchsichtig, und es hat dann 2,11 Proc. an Gewicht

1) Berzelius' Jahresb. XXVII, 482.

verloren. Wird es darauf in Alkohol aufgelöst, so schiesst es daraus in gelben Warzen wieder an. Erhitzt man es in Wasserstoffgas bis zu + 190°, so verliert es 4,04 Proc. an Gewicht. Durch Kali wird es nicht verseift, aber beim Erwärmen bildet es damit eine braune balsamartige Masse. Durch Schwefelsäure wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht löst es sich auf, einen gelben Körper bildend, der sich in Ammoniak auflöst, aber durch Essigsäure daraus wieder niedergeschlagen wird.

Bei der Analyse fand Ludwig solche procentische Zahlen, dass sie mit der Formel $C^{40}H^{34}O^{5}$ und theils mit $C^{40}H^{33}O^{4}$ übereinstimmten. Berechnet man sie aber nach einem richtigeren Atomgewicht für den Kohlenstoff, so stimmen jedoch die der letzteren Formel angehörenden Zahlen sehr nahe mit der Formel überein, welche zuerst Lenoir aufgestellt hat, nämlich mit $C^{40}H^{32}O^{4}$, und als Ludwig nachher selbst das zu den angeführten Analysen angewandte Lactucon noch von einem Harz reinigte, womit es sich verunreinigt zeigte, so bekam er dann bei der Analyse auch Zahlen, welche vollkommen mit der Formel von Lenoir übereinstimmten.

Wird Lactucarium mit seiner gleichen Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser zusammen gerieben, und setzt man dann die 5fache Gewichtsmenge 84procentigen Alkohols hinzu, so erhält man beim Filtriren eine rothgelbe Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit mit Kalkhydrat behandelt, der gefällte Gyps abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren der Alkohol abdestillirt, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser Lactucon ungelöst zurück, während andere Stoffe, haupt-

sächlich Lactucin und Lactucasäure von dem siedenden Wasser aufgelöst werden.

Das *Lactucin* schiesst beim Erkalten der siedend filtrirten Lösung in Krystallschuppen an, welche durch Wiederauflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren weiss und rein erhalten werden. Es ist neutral, und wird weder durch neutrales noch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, so wie auch nicht durch essigsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid oder durch Jod. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit in der Kälte eine farblose Lösung die sich aber in der Wärme leicht schwarz färbt. Salpetersaures Silberoxyd wird dadurch nicht reducirt, setzt man aber kaustisches Natron hinzu, so reducirt sich das Silber beim Erwärmen. Ebenso wird Kupferoxydul abgeschieden, wenn man es in der Wärme mit schwefelsaurem Kupferoxyd und kaustischem Natron behandelt. Kaustisches Natron wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet es damit eine gelbe Lösung. In der Wärme schmilzt das Lactucin, ohne sich zu färben.

Lactucin.

Die *Lactucasäure* ist in der Mutterlauge enthalten, woraus sich das Lactucin abgesetzt hat. So weit, wie es Ludwig glückte, sie rein darzustellen, bildet sie eine leichtlösliche, hellgelbe, nach längerer Zeit krystallisirende Masse. Ihre concentrirte Lösung röthet Lackmuspapier und hat einen bitteren Geschmack. Durch Natron, Ammoniak, Baryt und Kalk werden ihre Lösungen roth gefärbt, wobei sich aber kein Ammoniak entwickelt. Vermischt man eine Lösung dieser Säure mit Kupfervitriol und kaustischem Natron, so schlägt sich beim Erhitzen daraus Kupferoxydul nieder, welche Reduction nicht von einem Zuckergehalt herzurühren scheint, weil die Lösung

Lactucasäure.

der Säure, wenn man sie mit Hefe versetzt, nicht in Gährung gebracht werden kann. Die Lösung dieser Säure in Wasser wird durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt und der Niederschlag löst sich im Anfange beim Umrühren wieder auf, aber auf Zusatz von noch mehr Bleizucker wird er zuletzt permanent. Salpetersaures Silberoxyd bringt keine Fällung in der Lösung hervor, wird aber Ammoniak hinzugesetzt, so scheidet sich reducirtes Silber ab. Essigsaures Eisenoxyd gibt einen weissen Niederschlag, wenn man es mit einer hinreichenden Menge Lactucasäure versetzt, und dieser Niederschlag löst sich in freier Essigsäure auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt diese Säure in der Kälte gelb, und darauf wird sie in der Wärme schwarz unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Ludwig hat ferner auch noch einige Reactions-Verhältnisse von einigen der anderen im Lactucarium vorhandenen und vorhin angeführten Bestandtheile mitgetheilt, die ich hier jedoch nicht anführe, weil sie noch zu keinen positiven Resultaten geführt haben.

Tabaksäure existirt nicht.

In Betreff der im Tabakssaft enthaltenen Säure, von der kürzlich Barral [1]) angegeben hatte, dass sie eine eigenthümliche Säure sey, welche derselbe Tabaksäure nannte, hat nun Goupil [2]) angezeigt, dass er ungeachtet aller Mühe die Darstellung dieser Säure vergebens versucht habe, und dass er anstatt derselben nicht allein die schon früher von Vauquelin darin bemerkte Aepfelsäure, sondern auch Citronensäure erhalten habe.

Santonin.

Cerutti [3]) bereitet das Santonin auf folgende Weise:

1) Berzelius Jahresb. XXVI, 518.
2) Comptes rend. XXIII, 51.
3) Archiv der Pharm. LII, 148.

Man kocht 2 Pfund Wurmsamen mit Wasser und setzt dann so viel Kalk hinzu, bis die Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hat. Die Lösung wird nun abfiltrirt und der Rückstand noch ein Mal auf dieselbe Weise behandelt. Die geklärten Flüssigkeiten werden vermischt, bis zum Extract verdunstet, dieses durch ein wollenes Tuch in eine Abdampfschale filtrirt und in der Wärme mit 7 Drachmen oder mit so vieler Salzsäure behandelt, dass die Flüssigkeit schwach Lackmuspapier röthet. Dabei scheidet sich ein Harz ab, welches aber ein wenig Santonin enthält. Die Lösung wird filtrirt, mit vielem Wasser verdünnt und gekocht. Dabei scheidet sich das Santonin in gelbbraunen Körnern ab, welche auf der Oberfläche schwimmen. Diese werden gesammelt, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und erkalten gelassen, wobei sich das Santonin wieder abscheidet. Man sammelt es nun auf einem Filtrum, wäscht es mit schwachem Spiritus ab und presst es zwischen Löschpapier aus. Auf diese Weise wurde ½ Unze Santonin in perlmutterglänzenden, gelben Blättern erhalten, welche bitter schmeckten. Durch Auflösen in Alkohol und neue Behandlung der Lösung mit Thierkohle wurde es beim Krystallisiren der filtrirten Lösung in fadenförmigen, strahlenförmig vereinigten, farblosen Nadeln erhalten.

Heldt [1]) hat eine ausführliche und genaue Untersuchung des Santonins ausgeführt. Aus Alkohol schiesst dieser Körper in Prismen an, welche dem rhombischen System angehören. Aus Aether krystallisirt er in rhombischen Tafeln. Er löst sich in 5000 Theilen Wasser von 70°,5 und in 250 Theilen sie-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 10.

dendem Wasser, woraus er beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden, schön irisirenden Schuppen anschiesst. Im Uebrigen sind die von Santonin angeführten Eigenschaften mit denen übereinstimmend, welche schon früher Trommsdorff[1]) mitgetheilt hat. Nach einer Mittelzahl von 4 unter sich übereinstimmenden Analysen des Santonins, welches theils geschmolzen, und theils aus Alkohol, Aether und Wasser krystallisirt worden war, fand Heldt darin 73,34 Procent Kohlenstoff, 7,34 Proc. Wasserstoff und 19,32 Proc. Sauerstoff. Dieses Resultat führt zu demselben einfachen Verhältnisse zwischen den Atomen, welches aus den früheren Analysen von Liebig und Ettling folgte, nämlich = C^5H^5O. Das Atomgewicht desselben ist jedoch 6 Mal so gross und wird demnach durch die Formel $C^{30}H^{18}O^6$ ausgedrückt, wie sich dieses aus dem Folgenden sogleich ergeben wird.

Kocht man Santonin mit kaustischem Kali, so löst es sich auf, ohne beim Erkalten wieder abgeschieden zu werden. Beim Neutralisiren dieser Lösung mit einer stärkeren Säure scheidet sich das Santonin krystallinisch wieder ab; wendet man jedoch dazu Essigsäure an, so findet diese Abscheidung nicht sogleich statt, sondern es bildet sich erst nach einigen Tagen eine reichliche Krystallisation. Das hierbei wieder abgeschiedene Santonin stimmte sowohl in Betreff der Zusammensetzung als auch allen anderen Eigenschaften nach mit gewöhnlichem Santonin überein, mit Ausnahme der, dass es nach dem Schmelzen beim Erkalten nicht ein krystallinisches Ansehen wieder annimmt, wie dieses der Fall mit dem Santonin ist, welches durch Krystallisation aus Alkohol, Aether und Wasser er-

1) Berzelius Jahresb. XV, 329.

halten wird. Das so behandelte Santonin kann jedoch in den krystallinischen Zustand zurückgeführt werden, wenn man es nur mit den Dämpfen von Spiritus oder Aether in Berührung bringt.

Weisses Santonin färbt sich im Sonnenlichte gelb, und diese Farben-Veränderung hat darin seinen Grund, dass es eine andere Krystallform, wie die ursprüngliche annimmt. Das gelbe Santonin hat dieselbe Zusammensetzung, wie das farblose, und ist in seinen übrigen Verhältnissen auch damit übereinstimmend, so dass es sich nur durch sein Verhalten gegen Kali davon unterscheidet, indem es damit, wenn man es damit in Alkohol kocht, eine gelbe Lösung bildet, während das farblose Santonin unter denselben Umständen eine rothe Lösung bildet. Durch Salzsäure wird jedoch aus dieser Lösung farbloses Santonin niedergeschlagen.

Santonin-Natron, $\dot{N}aC^{30}H^{18}O^{6} + 8\dot{H}$, wird erhalten, wenn man trocknes kohlensaures Natron so lange mit einer Lösung von Santonin in Alkohol digerirt, bis die anfänglich carminrothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden und diese farblos geworden ist. Die Flüssigkeit wird dann bei $+ 37^{0}$ bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, die Lösung von zurückgebliebenem kohlensaurem Natron abfiltrirt und verdunstet, wobei das Santonin-Natron in Gestalt von feinen, zusammengewebten Nadeln zurückbleibt, welche, wenn man sie in Wasser wieder auflöst und die Lösung verdunstet, grosse rhombische Prismen liefern. Bei $+ 100^{0}$ verliert diese Verbindung 7 Atome Wasser, aber das letzte Wasseratom geht erst in höherer Temperatur daraus weg, wobei die Verbindung eine carminrothe Farbe annimmt. Die weisse Farbe der Ver-

bindung wird jedoch wieder hergestellt, wenn diese Gelegenheit bekommt, Wasser anzuziehen und sich damit zu vereinigen.

Santonin-Kali wird eben so bereitet wie die Natron-Verbindung. Es krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Es ist analysirt worden.

Santonin-Ammoniak scheint nicht zu existiren, indem es weder auf nassem noch auf trocknem Wege erhalten werden konnte.

Santonin-Kalk ist bei + 100° getrocknet = $\dot{C}aC^{30}H^{18}O^{6}+\dot{H}$. Er bildet sich, wenn man eine Lösung von Santonin in Alkohol mit Kalkhydrat digerirt, bis die ursprünglich rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Die nun farblose Flüssigkeit wird filtrirt und dann zur Trockne verdunstet, wobei überschüssiger Kalk Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die erhaltene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, wobei die Verbindung in Gestalt einer weissen, seideglänzenden Masse zurückbleibt, welche alkalisch schmeckt und sich nicht mehr durch die Kohlensäure der Luft verändert. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und Santonin-Kali vermischt, indem sie sich dabei weiss niederschlägt. In höherer Temperatur wird die Verbindung rubinroth, wobei sich aber ein wenig Santonin verflüchtigt.

Santonin-Baryt ist bei + 100° getrocknet = $\dot{B}aC^{30}H^{18}O^{6}+\dot{H}$. Diese Verbindung wird eben so bereitet, wie die von Kalk. Sie bildet eine weisse gallertartige Kruste, welche sich beim Trocknen in ein weisses, voluminöses, alkalisch schmeckendes Pulver verwandelt.

Santonin-Bleioxyd ist nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}bC^{30}H^{18}O^{6}$, und wird als ein weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Bleizucker mit Santonin fällt. Bei der Analyse wurde der Gehalt an Bleioxyd darin zu 31,18 Procent gefunden, also gerade so gross, wie die Formel voraussetzt.

Chlor und Santonin. Wird Santonin in Wasser aufgeschlämmt und dann Chlorgas hineingeleitet, so überzieht es sich nur mit einer weissen Kruste. Ist das Santonin in Alkohol aufgelöst, so wird es durch Chlor in ein rothgelbes Harz verwandelt, und leitet man Chlor über schmelzendes Santonin, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und das Santonin wird in ein braunes Harz verwandelt. Löst man dagegen Santonin in Salzsäure, welche mit etwas Alkohol vermischt worden ist, und setzt man dann unter fortwährendem Umrühren chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu der warm erhaltenen Lösung, so scheidet sich eine neue Verbindung ab in Gestalt einer weissen unkrystallinischen Masse, welche, wenn man sie in absolutem Alkohol auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, in kleinen weissen glänzenden Prismen wieder anschiesst. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf, aber in Wasser ist sie unauflöslich. Die Lösung in Alkohol schmeckt bitter. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, aber sie können nicht ohne Zersetzung sublimirt werden. Beim Digeriren mit Kali und Alkohol lösen sie sich mit rother Farbe auf, indem sie dabei in ein Harz verwandelt werden. Setzt man die Krystalle dem Einfluss des Sonnenlichts aus, so nehmen sie eine rothe und darauf braune Farbe an. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Formel $C^{30}H^{16}ClO^{6}$ ausgedrückt, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{30}	57,50	57,45
H^{16}	5,35	5,05
Cl	21,80	22,33
O^{6}	15,35	15,17.

Diese Verbindung scheint sich demnach dadurch gebildet zu haben, dass in dem Santonin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

Brom und Santonin. Uebergiesst man Santonin mit wenig Wasser und setzt man dann Brom hinzu, so bildet sich eine grosse Menge von einem orangerothen Harz. Setzt man Brom tropfenweise zu einer verdünnten Lösung des Santonins in Alkohol, indem das Gemische fortwährend abgekühlt wird, so bekommt man wohl bei der freiwilligen Verdunstung der Flüssigkeit ein Harz, aber ausserdem auch eine krystallisirte Brom-haltige Verbindung, welche von dem Harz dadurch rein erhalten wird, dass man sie mit Alkohol behandelt. Diese Verbindung verhält sich der von Chlor analog, aber sie ist nicht analytisch untersucht worden.

Wird *Jod* mit einer Lösung von Santonin in Alkohol gekocht, so übt es keine Wirkung auf das Santonin aus. Schmilzt man sie zusammen, so erhält man eine dunkle Masse, die in Alkohol mit rother Farbe auflöslich ist.

Das Santonin kann über *Schwefel* geschmolzen werden, ohne dass es sich verändert, aber in stärkerer Hitze entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff.

Legt man *Phosphor* auf geschmolzenes Santonin, so entzündet er sich im Augenblick der Berührung, und das Santonin wird in ein dunkelbraunes Harz verwandelt.

Essigsäure löst Santonin in der Wärme ziemlich leicht auf, aber beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Santonin unverändert daraus wieder ab.

Verdünnte Salzsäure löst Santonin wenig auf, aber concentrirte leichter in der Wärme, und beim Erkalten schiesst aus der Lösung unverändertes Santonin an. Digerirt man Santonin längere Zeit mit einer concentrirten Salzsäure, so scheiden sich auf dem Boden des Gefässes gelbe ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten der Flüssigkeit zu einem Harz erstarren. Setzt man Wasser zu der vom Harz abfiltrirten Flüssigkeit, so scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag daraus ab, welcher bald nachher roth wird, und in der Lösung ist dann kein Zucker enthalten.

Mit *Aethyloxyd* konnte keine Verbindung des Santonins dargestellt werden.

Verdünnte *Schwefelsäure* löst das Santonin nur auf, ohne dass eine Zersetzung stattfindet. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit roth und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein braunes Harz ab.

Rauchende *Salpetersäure* löst Santonin in der Wärme unverändert auf. Setzt man die Behandlung mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit in der Wärme fort, so wird das Santonin zuletzt in Bernsteinsäure verwandelt und unter den flüchtigen, dabei sich entwickelnden Producten findet sich auch Cyanwasserstoffsäure.

Durch *chromsaures Kali* und verdünnte Schwefelsäure erleidet das Santonin wenig Einwirkung. Wendet man dagegen concentrirte Schwefelsäure an, so entwickelt sich reichlich Kohlensäuregas.

Wird Santonin mit *wasserfreier Phosphorsäure* erhitzt, so bekommt man eine gelbe Flüssigkeit, woraus sich beim Erkalten ein Harz abscheidet.

Bleisuperoxyd und Santonin wirken beim Erhitzen heftig auf einander ein, indem eine Flüssigkeit überdestillirt, welche Santonin und ein Harz absetzt.

Uebermangansaures Kali und Schwefelsäure zersetzen nicht Santonin; erhitzt man aber eine concentrirte Lösung des Santonins in Alkohol mit diesem Salz und Salpetersäure, so erhält man beim Erkalten Krystalle von Salpeter, die von einer ölartigen Schicht bedeckt werden, welche bald nachher zu einer weissen Masse erstarrt, und welche durch Auflösen in Alkohol krystallisirt erhalten werden kann.

Leitet man *Schwefelwasserstoff* in eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Santonin in Alkohol, so erfährt dieses, selbst nach längerer Zeit keine Veränderung.

Myronsäure des Senfs in Frage gestellt.

In einer ziemlich ausführlichen Abhandlung über die chemischen Reactions-Verhältnisse gewisser im schwarzen und weissen Senf enthaltenen, näheren Bestandtheile hat Armann [1]) angegeben, wie er vergebens gesucht habe, das Kalisalz der Myronsäure darzustellen, welches nach Barral's Angaben in dem schwarzen Senf enthalten sein sollte. Inzwischen hat Winckler darauf erwiedert, dass er myronsaures Kali bekommen habe, und dass dieses von ihm bereitete Salz viel Senföl entwickele, wenn man es mit Synaptas und Wasser behandelt.

Producte der Weingährung. Wasserfreier Alkohol.

Drinkwater [2]) und Casoria [3]) haben gezeigt, dass man durch Destillation von Branntwein über wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd das Wasser daraus ziemlich vollständig wegnehmen und dadurch

1) Jahrb. für pract. Pharm. XV, 167.

2) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Part. XXII, p. 457.

3) Journ. für pract. Chem. XL, 186.

also fast wasserfreien Alkohol bereiten kann. Der erstere hat jedoch gezeigt, dass die letzten Reste von Wasser auf diese Weise nicht daraus entfernt werden können, und er hat, gleichwie auch Wackenroder [1]), in der Behandlung mit kaustischem Kalk das beste Verfahren erkannt, um einen völlig reine Alkohol zu bereiten. Wackenroder hat bei zwei Wägungen (ausgeführt bei + 21° und bei 27″ 11‴ Par. Lin. Barometerhöhe) gefunden, dass der wasserfreie Alkohol, wie er ihn bereitet hatte, ein specif. Gewicht von 0,79047 besitzt, während dieses von Drinkwater (bei + 60°F. und 29,81 Zoll Barometerhöhe) nach einen Mittel von 4 Wägungen = 0,793811 gefunden wurde. Kopp [2]) hat bei einer Untersuchung der Ausdehnung des Alkohols denselben Gegenstand behandelt, und er hat bei 14° das specif. Gewicht = 0,79821 gefunden, was auf 0° reducirt 0,80950 gibt. Kopp hatte seinen reinen Alkohol durch Destillation über Chlorcalcium dargestellt. Er kochte unter 760mm Barometerhöhe bei +79°,1, und bei 0° hatte er ein specifisches Volum von 56,825, wenn H = 1, und 710,32, wenn O = 100 angenommen wird.

Saures schwefelsaures Aethyloxyd.

Millon [3]) gibt an, dass die Bildung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds abhängig ist 1) von dem wechselseitigen Quantitäts-Verhältnisse zwischen Alkohol und Schwefelsäure, 2) von der Temperatur, welche bei der Vermischung derselben angewandt wird, 3) von der Temperatur-Erhöhung, welche durch ihre Vermischung hervorgebracht wird, und 4) von der Zeit, in welcher man sie auf einander einwirken lässt. Einige Versuche

1) Archiv der Pharm. L, 162.
2) Poggend. Ann. LXXII, 54.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 227.

von mir, welche ausweisen, dass wahrscheinlich eine andere isomerische Modification von dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd, wie die gewöhnlich beschriebene, im Anfang der Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf einander gebildet wird, findet sich in Berzelius' Jahresberichte XXV, 749, mitgetheilt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures und salpetersaures Aethyloxyd.

E. Kopp [1]) hat das Reactions-Verhalten genauer studirt, welches stattfindet, wenn salpetrigsaures Aethyloxyd und Schwefelwasserstoff zersetzend auf einander einwirken, indem er vermuthete, dass dabei neue organische Basen gebildet werden würden. Er fand, dass sich salpetrigsaures Aethyloxyd mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Alkohol, Ammoniak und Wasser verwandelt, dass aber bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaures Aethyloxyd dagegen Aethyl-Sulfhydrat (Mercaptan), Ammoniak und Wasser, ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel, hervorgebracht werden.

Einwirkung des Jods auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat etc.

Desains [2]) hat die Einwirkung von Jod auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Kali) untersucht. Setzt man Jod nur so lange zu einer Lösung dieses Salzes in Alkohol, dass sie noch farblos bleibt, und überlässt man die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich schuppige Krystalle daraus ab, welche durch Waschen mit Wasser frei von Jodkalium erhalten werden. Diese Krystalle schmelzen durch die Wärme der Hand zu einem gelben in Wasser unauflöslichen Oel, welches einen angenehmen Geruch besitzt. Setzt man Jod zu einer Lösung des Kaliumsalzes in Wasser, so scheidet sich die fragliche Verbindung in Gestalt eines

1) Revue Scientifique. XXVII, 290.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 496.

weissen Pulvers ab. Desains fand diese Verbindung nach einem Mittel seiner Analysen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^6	29,1	29,75
H^5	4,2	4,13
S^4	53,5	52,90
O^2	13,2	13,22,

und er ist der Ansicht, dass sie die Aethyloxyd-Verbindung einer neuen Säure sey, welche mit der Formel $C^4H^5O + C^2S^4O$ repräsentirt werde. Da aber dieser Körper durch Kali so zersetzt wird, dass sich dabei wieder Kalium-Aethyloxysulfocarbonat bildet, so scheint seine Vorstellung über die rationelle Zusammensetzung dieses Korpers nicht die richtige zu sein. Ohne bestimmt an meiner Ansicht festzuhalten, würde ich vermuthen, dass diese Verbindung (wenn wir C^4H^5 mit Ae ausdrücken) entweder als $\ddot{Ae} + 2\overset{''}{C}$ oder $\ddot{Ae}\ddot{C}^2 + \overset{''}{Ae}\overset{''}{C}^2$ angesehen werden müsse. Diese beiden Formeln enthalten ein höheres Oxyd, als wir bis jetzt kennen. Aber da uns von dem Aethyloxyd ein höheres Sulfuret bekannt ist, so halte ich die letztere Formel für wahrscheinlicher, sowohl wegen der Zusammensetzungsart selbst als auch wegen der dadurch deutlichen Erklärung der Wiederbildung von xanthogensaurem Kali daraus bei der Behandlung mit Kalilauge. Bei Annahme dieser letzten Formel würde diese Verbindung *Aethylsuperoxy-Sulfocarbonat* genannt werden müssen. Sie ist ziemlich unveränderlich, weil man Chlorwasserstoffsäure darüber abdestilliren kann, ohne sie zu verändern. Durch Schwefelsäure wird sie selbst in der Kälte zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelt. In der Wärme zersetzt

Aethyloxy-Sulfocarbonat.

sie sich in Aethyloxy-Sulfocarbonat, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Schwefel.

Behandelt man sie mit absolutem Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, so bildet sich eine rothbraune Lösung, aus welcher sich Schwefel absetzt. Wird sie von diesem abfiltrirt und im luftleeren Raume verdunsten gelassen, so trocknet sie zu einer krystallinischen Masse ein, welche sich jedoch durch ihr Verhalten gegen Aether als ein Gemisch von zwei Körpern herausstellte, die aber noch nicht genauer untersucht worden sind.

Durch Behandeln von *Methyloxy-Sulfocarbonat* mit Jod bekam Desain eine ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Waschen und Trocknen analysirt wurde, und dabei eine Zusammensetzung herausstellte, welche, so weit sie aus den Bestimmungen ihres Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff abgeleitet werden kann, mit der Formel $\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{e}\breve{\mathrm{C}}^2 + 2\overset{\prime\prime}{\mathrm{M}}\mathrm{e}\overset{\prime\prime}{\breve{\mathrm{C}}}^2$ ausgedrückt wird, während sie Desains durch die Formel $C^2H^3O + C^2S^4O$ repräsentirt. Diese Verbindung, welche, wenn die von mir vorgeschlagene Zusammensetzungsformel die richtige ist, in Uebereinstimmung mit der Aethyl-Verbindung *Methylsuperoxy-Sulfocarbonat* genannt werden mass, ist übrigens von Desains nicht weiter auf ihre Verhältnisse studirt worden.

Methylsuperoxy-Sulfocarbonat.

Ausserdem hat Desains einige analoge Verbindungen aus der Amylreihe dargestellt. Reibt man Amylalkohol in einem Mörser mit Kalihydrat zusammen, und setzt man dabei Schwefelkohlenstoff bis zu einem geringen Ueberschuss hinzu, so erhält man ein Salz, d. h. Kalium-Amyloxy-Sulfocarbonat, welches in der Amylreihe dem xanthogensauren Kali der Aethylreihe entspricht, und welches, wenn man ein wenig Wasser zusetzt und die Masse mit Jod behan-

delt, auf der Oberfläche ein riechendes gelbes Oel abscheidet. Wird dieses Oel mit einer Pipette abgenommen, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, so ist es rein. Bei der Analyse wurde der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin in einem solchen Verhältnisse gefunden, dass sie sehr nahe mit der Formel $\dot{A}my\ddot{C}^2 + 2\dot{A}my\ddot{C}''^2$ (worin $C^{10}H^{11}$ = Amy) übereinstimmen und also ein *Amylsuperoxy-Sulfocarbonat* ausweisen. Desains gibt übrigens dafür die Formel $C^{10}H^{11}O + C^2S^4O$.

Amylsuperoxy-Sulfocarbonat.

Wird diese Amylverbindung einer Temperatur von + 187° ausgesetzt, so destillirt eine bernsteingelbe Flüssigkeit über, welche einen starken Aethergeruch hat, und welche sich bei der Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff so zusammengesetzt auswies, dass man dafür die Formel $\dot{A}my\ddot{C} + 2\dot{A}my\acute{\acute{C}}$ vermuthen kann, und dass sie also eine *Amyloxy-Sulfocarbonat* ist. Desains gibt $C^{10}H^{11}O + CS^2$ als Formel dafür an.

Amyloxy-Sulfocarbonat.

Cloëz[1]) hat Serulla's Phosphorchlorosulfuret mit Alkohol behandelt und er hat dadurch eine Verbindung hervorgebracht, welche er Acide sulfoxyphosphovinique nennt. Specielle Verhältnisse sind nicht darüber mitgetheilt worden, sondern Cloëz gibt dafür nur die Formel = $C^4H^{10}O + \ddot{P}'' + 2\dot{H}$ an und die Eigenschaft derselben, dass das in der Formel angegebene Wasser durch eine Base ersetzt werden könne. Diese Verbindung gehört jedoch handgreiflich in die Klasse von Verbindungen, wie das Natronsalz, welches von Wurtz entdeckt worden ist, und welches S. 123 angeführt wurde. Die Wasserquantität, welche durch

Saures Aethyloxy-Sulfophosphat.

1) Comptes rend. XXIV, 388.

Basen ersetzt werden kann, weist ausserdem aus, dass diese Verbindung dieselbe Sättigungscapacität hat, wie das von Pelouze entdeckte phosphorsaure Aethyloxyd. Geben wir auf diesen Umstand gestützt dieser Verbindung eine Zusammensetzungsformel, die mit den Ansichten im Einklang steht, welche mir die alleinig consequenten erscheinen, so folgt, dass sie $= 3(\dot{A}e + 2\dot{H})\ddot{\bar{P}} + (\dot{A}e + 2\dot{H})\overset{\prime\prime\prime}{\bar{P}}$ werden muss, und darauf gründet sich die angeführte Benennung *Saures Aethyloxy-Sulfocarbonat.* Für ein Barytsalz dieser Säure gibt Cloëz eine Formel, welche, wenn man sie nach diesen Ansichten umschreibt, $= 3(\dot{A}e + 2\dot{B}a)\ddot{\bar{P}} + (\dot{A}e + 2\dot{B}a)\overset{\prime\prime\prime}{\bar{P}} + \dot{H}$ wird.

Durch Behandlung des Phosphorchlorosulfurets mit Holzalkohol und mit Amylalkohol sollen saure Methyl- und Amyloxy-Sulfophosphate erhalten werden.

Selenwasserstoff mit Selenäthyl.

Siemens[1]) hat durch Destillation von Kaliumselenhydrat (KSe + HSe) mit schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde eine Verbindung von Selenwasserstoff und Selenäthyl $= C^4H^{10}Se + HSe$ dargestellt, welche er Selenmercaptan nennt. Werden die Lösungen jener Körper vermischt und destillirt, so wird anfangs Selenwasserstoff frei, und darauf destillirt eine gelbe schwere, übelriechende Flüssigkeit mit Wasser über. Diese Flüssigkeit wird durch Chlorcalcium von Wasser befreit und dann einer fractionirten Destillation unterworfen, wodurch sie zu zwei Flüssigkeiten geschieden wird, von denen eine sehr flüchtig ist und die andere erst in höherer Temperatur überdestillirt. Diese letztere ist Selenäthyl und die erstere die Verbindung desselben mit Selenwasserstoff.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 360.

Diese Verbindung von Selenäthyl mit Selenwasserstoff ist farblos, dünnflüssig und riecht etwas ähnlich den Kakodyl-Verbindungen. Sie ist schwerer als Wasser, kocht bei + 100°, entzündet sich leicht und verbrennt dann mit Entwickelung von weissen und rothen Dämpfen, welche von Selen und seleniger Säure ausgemacht werden. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd bildet sich eine gelbe, leicht schmelzbare Verbindung, die sich in warmem Alkohol auflöst und sich daraus wieder in einem unkrystallisirten Zustande abscheidet.

Elaylchlorür.

Pierre[1]) hat die Ausdehnung des Elaylchlorürs untersucht. Er bereitet diesen Körper dadurch, dass er Chlor bei schwachem Lichte auf im Ueberschuss vorhandenes ölbildendes Gas einwirken lässt mit der Vorkehrung, dass das dabei sich condensirende Product von Wasser bedeckt erhalten wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser wird es mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann davon wieder abdestillirt. Diese letzte Behandlung wird darauf noch so oft wiederholt, als sich die Säure noch dabei färbt. Hierauf wird es über kaustischem Kalk und dann wieder über Schwefelsäure destillirt, mit Wasser gewaschen und nun über Chlorcalcium rectificirt. Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, welche unter 761mm,9 Barometerhöhe kocht, und welche bei 0°, das specif. Gewicht des Wassers als Einheit angenommen, ein specif. Gewicht von 1,28034 hat. Bei — 25° ist sie noch durchsichtig und flüssig. Bei der Analyse fand sie Pierre folgendermaassen zusammengesetzt:

	Gefunden	Berechnet
C^2	24,16	24,26
H^2	4,29	4,05
Cl	71,55	71,69.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 37.

Nachher hat Pierre [1]) angegeben, dass wenn man dieses Elaylchlorür mit Chlor behandelt, eine früher nicht bemerkte Verbindung gebildet wird, die noch bei 0° flüssig ist, unter 763mm55 Barometerhöhe bei + 153°,8 kocht, und bei 0° ein specif. Gewicht von 1,66267 hat. Sie riecht angenehm und etwas süsslich, schmeckt süss und etwas brennend, wiewohl weit weniger als das Elaylchlorür. Das specifische Gewicht des Gases dieser Flüssigkeit wurde bei + 208°,6 bestimmt und = 7,087 gefunden. Wird dasselbe nach der Formel C^4HCl^5 mit der Annahme berechnet, dass diese 4 Volumen repräsentirt, so bekommt man die Zahl 7,101. Durch kaustisches Kali wird sie zersetzt unter Bildung von Kohlenchlorid (CCl), Chlorcalcium und Wasser. Bei der Analyse fand sie Pierre zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	11,75	4—8	11,87
Wasserstoff	0,60	1—2	0,49
Chlor	87,58	5—10	87,64.

Pierre glaubt, dass diese Verbindung durch die Formel C^4HCl^5 repräsentirt werde, aber er selbst gibt derselben keinen rationellen Namen. Meiner Ansicht nach muss die Anzahl der Atome verdoppelt werden, indem man dann eine Verbindung von 1 Atom Elaylchlorür mit 3 Atomen Oxalchlorid daraus aufstellen kann, deren Formel $= C^2H^2Cl + 3CCl^3$ ist. Die rationelle Bezeichnung wird dann *Chlorelayl-Trioxalchlorid*.

Einwirkung des Chlors auf Holzalkohol.

Bouis [2]) hat das Verhalten des Chlors zum Holzalkohol untersucht, und er gibt an, dass wenn man

---

1) Compt. rend. XXV, 430.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 111.

trocknes Chlorgas in diesen Alkohol leitet, das Gas vollständig absorbirt wird, die Flüssigkeit sich erhitzt und eine, jedoch bald wieder verschwindende rothe Farbe annimmt. Anfangs entwickeln sich dabei Salzsäuregas und ein anderes mit grüner Flamme verbrennendes Gas, aber nachher auch Kohlensäuregas. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, wenn eine ölartige Schicht sich auf dem Boden des Gefässes abzusetzen beginnt, so findet man nach einigen Stunden eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden, und der ölartige Körper, woraus sich die Krystalle absetzten, verwandelt sich, wenn man ihn dem Zutritt der Luft aussetzt, in eine feste Masse. Setzt man das Einleiten des Chlors fort, ohne die gebildeten Krystalle wegzunehmen, so verschwinden diese Krystalle wieder, und die ganze Flüssigkeit verwandelt sich in einen ölartigen Körper. Wird dieser, wenn kein Chlorgas mehr davon absorbirt wird, dem Einfluss der Luft ausgesetzt, ohne dass man ihn vorher gewaschen hat, so nimmt er bald eine feste Gestalt an.

Die Zusammensetzung der ölartigen Flüssigkeit ist veränderlich, je nachdem man das Einleiten des Chlors ungleich lange Zeit fortgesetzt hat. Bei der Analyse des Products, welches gebildet war, als das Chlor keine weitere Einwirkung mehr zeigte, fand Bouis die procentische Zusammensetzung so beschaffen, dass es durch die Formel $C^6H^3Cl^3O^2$ repräsentirt wird. Die Resultate waren nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^6	22,25	22,29
H^3	1,89	1,85
Cl^3	66,15	65,94
O^2	—	9,92.

Nach diesem Resultat kann man sich diesen Körper so zusammengesetzt vorstellen, dass er ein Oenylalkohol (Aceton) = $C^6H^6O^2$ ist, worin der halbe Gehalt an Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, und **Bouis** nennt ihn daher *Aceton trichlorée.* Da aber noch keine Reaction auf die Verhältnisse desselben gegen andere chemische Agentien ausgeführt worden sind, so halte ich eine Benennung desselben noch für zu frühzeitig. Steht er inzwischen nicht im Zusammenhang mit Pteleyl?

Acetone trichlorée.

Die Krystalle, welche sich bilden, wenn das Einleiten des Chlors nicht zu lange fortgesetzt wird, sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. In der Art ihrer Bildung haben sie eine gewisse Aehnlichkeit mit Kochsalz. An der Luft sind sie unveränderlich, aber in der Wärme verflüchtigen sie sich und ihr Dampf condensirt sich beim Erkalten zu langen Nadeln. Sie schmelzen bei + 50° und fangen schon bei + 75° an zu kochen, welcher Siedepunkt sich dann fortwährend erhöht. Kali und Ammoniak wirken wenig auf diese Krystalle ein. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie auf und die erstere färbt sich dabei, besonders beim Erwärmen damit. Im zerstreuten Lichte werden sie wenig von Chlor angegriffen, aber im Sonnenschein absorbiren sie das Chlor mit Heftigkeit, und dabei bildet sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas eine ölartige Flüssigkeit von reizendem Geruch. Bei der Analyse hat **Bouis** nach einem Mittel von 4 Analysen diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	34,16	34,68
H^{10}	5,65	5,78
Cl^2	40,91	41,04
O^4	—	18,50.

Nach diesen Resultaten stellt er für diesen Körper die rationelle Formel $= 2C^2H^3O + C^6H^4Cl^2O^2$ auf, als die basische Methyloxyd-Verbindung eines Körpers ausweisend, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt, und welche in so fern mit dem Oenylalkohol verwandt sein würde, dass 2 Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden wären. Bouis nennt ihn daher *chloromesitate de methylene*. Ungeachtet Bouis angibt, dass dieser Körper aus den Krystallen dargestellt werden könne, so finde ich doch nicht diesen wichtigen Umstand für seine Ansicht durch weitere Mittheilungen in seiner Abhandlung bestätigt.

Chloromesitate de Methylene.

Lässt man die Einwirkung des Chlors auf diese Verbindung fortfahren, indem man diese in Holzalkohol aufgelöst erhält, so erhält man, wie bereits angeführt wurde, ein gelbes Oel, welches sehr flüchtig ist und einen reizenden Geruch hat. Der Dampf davon greift so heftig die Augenmuskeln an, dass man sie kaum darüber halten kann, und zugleich wird man dabei vom Schwindel ergriffen. Auf der Haut bewirkt es sehr schmerzende Blasen, und der Dampf desselben greift die Finger gleichwie Fluorwasserstoffsäure an. Setzt man es dem Einfluss der Luft aus, so wird es fest und krystallinisch. Nach dem Pressen zwischen Papier sind die Krystalle weiss, perlmutterglänzend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Die Lösung in Wasser fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, und sie gibt beim Verdunsten grosse, vollkommen durchsichtige Krystalle, welche nur einen schwachen Geruch haben. Sie schmelzen bei $+ 35^0$, kochen bei $+ 90^0$ und nehmen dann einen immer höheren Siedepunkt an. Im luftleeren Raume werden sie unter Verlust von Wasser undurch-

sichtig. Kalium wirkt heftig und mit Feuer-Phänomen darauf ein. Eben so üben auch Alkalien eine heftige Wirkung darauf aus. Bei der Analyse wurden diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus (als Mittel der Analysen):

	Gefunden	Berechnet
C^6	13,53	13,43
H^{10}	3,78	3,73
Cl^4	52,90	52,98
O^{10}	—	29,86

und Bouis repräsentirt sie mit der Formel $= C^6Cl^5H^2O^2 + 8\dot{H}$, worin das erste Glied einem Oenylalkohol entspricht, worin 4 Aequivalente Wasserstoff gegen eben so viele Aequivalente Chlor ausgewechselt worden sind. Durch Erwärmen und im luftleeren Raume kann man 1, 2, 3, u. s. w. Atome Wasser daraus wegnehmen. Aber alle in der Formel angegebenen 8 Atome Wasser können erst durch Destillation der Krystalle mit wasserfreier Phosphorsäure daraus entfernt werden. Die dann wasserfreie Verbindung ist eine farblose, klare, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche krystallisirt in dem Maasse, wie sie Wasser aus der Luft anzieht. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C^6Cl^4H^2O^2$ entsprechend gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^6	18,0	18,3
H^2	1,2	1,2
Cl^4	72,1	72,4
O^2	—	8,1.

Acetone quadrichlorée.

Bouis nennt sie *Acetone quadrichlorée.* Kann sie nicht vielleicht von $\ddot{C} + 2CCl^5 + 3CH$ ausgemacht werden, d. h. eine Verbindung von Oxalaci-Bichlorid mit einer polymerischen Modification des so häufig vorkommenden Kohlenwasserstoffs sein?

Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd-Verbindungen.

Cahours[1]) hat das Endresultat untersucht, welches erhalten wird, wenn Chlor auf einige Methyloxydverbindungen unter Mitwirkung von directem Sonnenlichte bis zur Vollendung einwirkt. Er fing damit an, das Verhalten des Oxalsauren Methyloxyds unter diesen Umständen zu studiren, welches nach Malaguti im zerstreuten Lichte, wiewohl schwierig, in $3\ddot{C} + (C^2HO^3 + 2C^2HCl^3)$ d. h. in eine Verbindung von 3 Atomen Oxalsäure und 1 Atom Formyl-aci-Bichlorid verwandelt wird. Unter dem Einflusse vom directen Sonnenlichte wird diese Verbindung viel leichter erhalten; lässt man aber das Chlor längere Zeit darauf einwirken, so verschwindet die Verbindung vollständig wieder, indem sie sich ganz und gar in einen festen Körper verwandelt, der in weissen glänzenden Blättern krystallisirt, und welchen Cahours bei der Analyse als Mittel von mehreren Bestimmungen zusammengesetzt fand aus:

Kohlenaci-Trichlorid – Bioxalsäure.

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	14,68	4—8	14,78
Chlor	65,05	3—6	65,21
Sauerstoff	—	4—8	20,01.

Dieses Resultat repräsentirt er mit der Formel $C^4Cl^3O^4$, und er nennt diesen neuen Körper *Ether perchloromethylique.* Aus den Reactionen desselben scheint jedoch zu folgen, dass er nichts anderes ist als eine Verbindung von 1 Atom *Kohlenaci-Trichlorid* mit 2 Atomen *Oxalsäure* $= (\dot{C} + 3CCl^2) + 2\ddot{C}$.

Diese Verbindung schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt sich dann in höherer Temperatur, wobei sie jedoch partiell zersetzt wird in Kohlenaci-Chlorid (Gas chloroxycarbonique). Leitet man sie

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 342.

dampfförmig durch ein bis zu + 350° — 400° erhitztes Glasrohr, so zersetzt sie sich vollständig in Kohlenaci-Chlorid und in Kohlenoxyd, wie aus dieser Gleichung zu ersehen ist: $(\ddot{C} + 3CCl^2) + 2\ddot{C} = 3(\ddot{C} + CCl^2) + 2\dot{C}$. Uebergiesst man sie mit Weinalkohol, Holzalkohol oder Amylalkohol, so entsteht eine sehr heftige Einwirkung, wobei sich die Masse erwärmt und Oxalbiaci-Chlorid $= \ddot{C} + 2CCl^3$ (Gas chlorocarbonique) entwickelt wird. Setzt man dann Wasser zu, so scheiden sich schwere ölartige Körper ab, welche genauer untersucht worden sind, und welche sogleich angeführt werden sollen. Behandelt man sie mit Oenylalkohol oder mit Aether, so entwickelt sich ebenfalls Kohlenaci-Chlorid, während eine schleimige Flüssigkeit gebildet wird, die aber nicht genauer untersucht wurde. Beim Behandeln mit Kalilauge (oder mit alkalischen Erden), findet Zersetzung statt mit Bildung von Chlorkalium, kohlensaurem und oxalsaurem Kali, wie die folgende Gleichung ausweist:

$$C^8Cl^6O^8 + 10\dot{K}\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C} + 2\dot{K}\ddot{C}^2 + 6KCl + 10\dot{H}.$$

Wird diese *Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure* mit *Weinalkohol* in kleinen Portionen nach einander behandelt, so erhitzt sich das Gemisch unter Entwickelung von vielem Oxalaci-Bichlorid. Wenn dann ein neuer Zusatz von Alkohol keine weitere Einwirkung mehr zeigt, so äss man das Gemisch erkalten und setzt nun Wasser hinzu, welches einen schweren, ölartigen, stark riechenden Körper daraus abscheidet. Dieser Körper wird durch Waschen mit Wasser von freier Chlorwasserstoffsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt, wobei er bei + 92° anfängt zu sieden und darauf einen immer höheren Siedepunkt annimmt bis zu + 190°. Sammelt man

bei mehreren Rectificationen das auf was zuerst übergeht, so erhält man zuletzt eine klare farbenlose Flüssigkeit, welche einen reizenden Geruch hat und welche sehr die Augen angreift. Bei der Analyse fand Cahours sie als Mittel von mehreren Versuchen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	33,17	6—12	33,33
Wasserstoff	4,72	5—10	4,63
Chlor	32,23	1—2	32,40
Sauerstoff	—	4—8	29,64.

Cahours gibt für diesen Körper die Formel $C^6H^5ClO^4$, und er nennt ihn *Ether chlorocarbonique*. Meiner Meinung nach muss er jedoch ganz anders zusammengesetzt betrachtet, die Formel dafür, wenn C^4H^5O mit Ae ausgedrückt wird, $= (CCl^2 + \ddot{C}) + 2\dot{A}e\ddot{C}$, und die wissenschaftliche Benennung desselben *Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat* werden. Er scheint also derselbe Körper zu seyn, wie der von Dumas entdeckte Ether choroxycarbonique, welcher Umstand der Aufmerksamkeit Cahours' entgangen ist. Seine Bildung wird in diesem Falle sehr leicht erklärt, denn:

Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat.

3 Atome Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure	$= C^{24}\ Cl^{18}O^{24}$
6 Atome Alkohol	$= C^{24}H^{36}\ O^{12}$
haben gebildet:	$= C^{48}H^{36}Cl^{18}O^{36}$
3 Atome Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat	$= C^{36}H^{30}Cl^6\ O^{24}$
2 Atome Oxalbiaci-Chlorid	$= C^{12}\ Cl^{12}O^6$
6 Atome Wasser	$= H^6\ O^6$
	$= C^{48}H^{36}Cl^{18}O^{36}$

Die eingemischte Flüssigkeit, welche mit dem Koh-

lenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat zugleich gebildet wird, und welche die Ursache des bei der Destillation dieses Körpers sich fortwährend erhöhenden Siedepunkts ist, kann rein erhalten werden, wenn man das allein aufsammelt, was am Ende der Destillation übergeht. Sie bildet eine klare, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, kocht bei + 188° und hat in Gasform ein specif. Gewicht von 5,10. Mit trocknem Ammoniakgas bildet sie oxaminsaures Aethyloxyd (Oxamethan), und beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak bildet sie Oxamid. Durch diese Verhältnisse und durch die Resultate ihrer Analyse hat sie sich als oxalsaures Aethyloxyd = $C^4H^5O + \ddot{C}$ herausgestellt. Ihre Bildung erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig mit der Bildung von Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxycarbonat auf Kosten der Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure ein anderer Theil der letzteren durch Einwirkung des Alkohol auf eine solche Weise zersetzt wird, wie sie die folgende Gleichung darstellt: 1 Atom $C^8Cl^6O^8$ + 4 Atome $C^4H^6O^2$ = 4 Atome HCl + $2(C^4H^5O + \ddot{C})$ + 1 Atom $C^{12}H^{10}Cl^2O^8$.

Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat. Bei der Behandlung der *Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure* mit *Holzalkohol* zeigen sich analoge Phänomene, wie bei der Behandlung der Säure mit Weinalkohol. Der ölartige Körper, welcher nach beendigter Reaction durch Wasser abgeschieden wird, wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser von anhängender Salzsäure gereinigt, und dann über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Rectification vergrössert er seinen Siedepunkt von + 80° bis auf 162°. Die Untersuchung des Theils, welcher in höherer Temperatur davon überdestillirte, zeigte, dass derselbe nach gehöriger Reinigung *oxalsaures Methyloxyd* ist. Durch

wiederholte Rectification des flüchtigeren Theils wurde zuletzt eine farblose, klare, leichtflüssige Flüssigkeit erhalten, welche bei + 78° bis 82° kochte, und welche noch warm einen stechenden Geruch hatte. Beim Behandeln mit Ammoniak bildet sie Salmiak und einen Körper, welcher carbaminsaures Methyloxyd (Urethylane) zu sein scheint. Bei der Analyse wurde sie nach einer Mittelzahl der Resultate zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	25,24	4—8	25,53
Wasserstoff	3,39	3—6	3,20
Chlor	37,07	1—2	37,23
Sauerstoff	—	4—8	34,04.

Cahours nennt sie *chlorocarbonate d'oxyde de methyle* und stellt dafür die Formel $C^2H^3O + C^2ClO^3$ auf, die aber nach anderen Ansichten in $(CCl^2 + \ddot{C}) + 2C^2H^3O\ddot{C}$ verändert werden muss, wonach ihr wissenschaftlicher Name *Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat* wird. Ihre Bildung wird also dadurch erklärt, dass aus:

1 Atom Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure	$= C^8 \quad Cl^6O^8$
4 Atome Holzalkohol	$= C^8H^{16} \quad O^8$
gebildet werden:	$C^{16}H^{16}Cl^6O^{16}$
4 Doppelatome Chlorwasserstoffsäure	$= H^4 Cl^4$
2 Atome oxalsaures Methyloxyd	$= C^8H^6 \quad O^8$
1 Atom Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat	$= C^8H^6Cl^2O^8$
	$= C^{16}H^{16}Cl^6O^{16}$.

Wird die Kohlenaci-Chlorid-Bioxalsäure mit *Amylalkohol* (Kartoffelfuselöl) eben so behandelt, wie mit Weinalkohol und Holzalkohol im Vorhergehenden, so

erhält man ebenfalls ein ölartiges Product, welches von zwei verschiedenen Stoffen ausgemacht wird. Der weniger flüchtige Theil davon kocht bei + 260° und er ist oxalsaures Amyloxyd, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung durch Versuche festgestellt wurden. Der flüchtigere Theil davon hat einen stechenden Geruch, kocht bei + 150°—160°, und er scheint Kohlenaci-Chlorid-Biamyloxydcarbonat zu sein, aber er ist nicht genauer untersucht worden.

Isomerische Modification von Kohlenaci-Chlorid.

Formylsaures Methyloxyd absorbirt *Chlor*, wenn man es damit behandelt, sehr begierig unter dem Einflusse von directem Samenlichte, aber es ist eine lange Zeit erforderlich, um diese Reaction zu vollenden. Destillirt man dann die erhaltene Flüssigkeit, so geht der grösste Theil derselben zwischen + 176° und + 190° über, aber zuletzt erhöht sich der Siedepunkt auf + 250°. Rectificirt man den flüchtigsten Theil davon, so erhält man zuletzt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, welche zwischen + 180° bis + 185° kocht, und deren specif. Gewicht = 1,724 bei + 12° ist. Sie hat einen starken Geruch und ihr Dampf ist sehr reizend. Setzt man sie einer Temperatur von + 320 bis 350 aus, so zersetzt sie sich grösseren Theils mit Bildung von Kohlenacichloridgas. Durch Behandlung derselben mit Weinalkohol und Holzalkohol erhält man die Kohlenacichlorid-Bicarbonate von Aethyloxyd und Methyloxyd. Durch Kalilauge wird sie wenig angegriffen. Flüssiges Ammoniak wirkt heftig und mit Entwickelung von Wärme darauf ein, und unter Bildung von Salmiak in der Lösung schlägt sich Trichloroxamid (Chloracetamid) nieder. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche nach beendigter Einwirkung von Chlor auf formylsaures Methyloxyd erhalten wurde, fand Cahours wie folgt:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	12,30	4—2	12,25
Wasserstoff	0,05	—	—
Chlor	71,69	4—2	71,49
Sauerstoff	—	4—2	16,26

Cahours gibt für diese Verbindung die Formel $C^4Cl^4O^4$, und er macht auf ihre nach metaleptischen Ansichten mit der krystallisirten Essigsäure übereinstimmende Zusammensetzung aufmerksam. Aber da man keinen Grund einsieht, die Anzahl der Atome hier zu verdoppeln, so dürfte die Formel $\dot{C} + CCl^2$ befriedigend erscheinen, nach welcher sie eine isomerische Modification des bereits bekannten gasförmigen Kohlenacichlorids sein würde.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Ammoniak, wobei Trichloroxamid gebildet wird, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$2(\dot{C}+CCl^2)+2NH^3=NH^4Cl+(CC^3+NH^2\ddot{C})+2O,$$

aber Cahours hat weder angegeben, dass sich hierbei Sauerstoff gasförmig entwickelt, noch dass dabei eine andere Verbindung hervorgebracht wird, so dass dieser Umstand eine genauere Erforschung verdient.

Amylverbindungen.

Rieckher[1]) hat einige Versuche mit Amylalkohol und mehreren Amyloxyd-Verbindungen angestellt. Den Siedepunkt des Amylalkohols fand er = 134° und das specif. Gewicht desselben = 0,8185 bei + 15°. (Kopp[2]) giebt an, dass der Siedepunkt des Amylalkohols unter 760mm Barometerhöhe bei + 131° dass das specif. Gewicht desselben = 0,8253 bei 0° sei.) Der reine Amylalkohol ist eine wasserklare, dünnflüssige Flüssigkeit, und hat einen eigenthümli-

1) Jahrb. für pract. Pharm. XIV, 1.
2) Poggend. Ann. LXXII, 223.

chen unangenehmen Geruch, welcher leicht Kopfschmerzen erregt. Er hat einen brennenden Geschmack und ist schwer löslich in Wasser. In der Luft verändert er sich nur langsam. Durch Platinschwarz wird er in Berührung mit der Luft in Valeriansäure verwandelt, wobei er 4 Atome Sauerstoff aufnimmt. Durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali oder Mangansuperoxyd, so wie auch durch Chromsäure und Salpetersäure bildet er ausser Valeriansäure eine dem Aldehyd entsprechende Verbindung und, wenn Salpetersäure angewandt wird, ausserdem auch salpetrigsaures Amyloxyd. Riecker hat sowohl gereinigten Amylalkohol analysirt, als auch den, welcher durch Zersetzung der Verbindungen des Amyloxyds mit Benzoesäure, Oxalsäure und Essigsäure wieder gebildet worden war, und er hat ihn immer so zusammengesetzt gefunden, dass alle Resultate mit der für diese Alkoholart bereits angenommenen Formel $= C^{10}H^{12}O^{2}$ übereinstimmen.

Amyloxyd. Als Riecker versuchte, Amyloxyd durch Erwärmen eines Gemisches von Amylalkohol mit Schwefelsäure darzustellen, fand er, dass sich die Schwefelsäure schwärzte, dass schweflige Säure überdestillirte und sich der übergehenden Flüssigkeit einmischte. Diese Flüssigkeit wurde über saures schwefelsaures Kali rectificirt, um daraus die schweflige Säure wegzunehmen, und dann zeigte sie sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Amyloxyd und Amylalkohol. Beim Behandeln des überdestillirten Theils mit concentrirter Schwefelsäure löste sich eine Portion davon mit rother Farbe auf, während eine andere ungelöst zurück blieb. Dieser ungelöste Theil wurde keiner weiteren Behandlung unterworfen. Aber durch Vermischen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser

schied sich ein Körper ab, welcher nach dem Waschen und Trocknen einer fractionirten Destillation unterworfen wurde. Was hierbei zwischen + 175 und 183° überging, wurde zur Analyse allein aufgefangen und zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	76,10	76,08	75,99
H^{11}	13,82	—	13,89
O	—	—	10,12,

woraus also folgt, dass es *Amyloxyd* war. Das specif. Gewicht war = 0,779. Riecker theilt zwar mit, dass das von Balard durch Behandeln von Amylchlorür mit einer Lösung von Kali in Alkohol dargestellte Amyloxyd kein Amyloxyd (Amyläther) sei; aber da Riecker's Amyloxyd, welches durch Wasser aus der Lösung desselben in Schwefelsäure fällbar ist, schwerlich so betrachtet werden kann, dass es zum Amylalkohol in demselben Verhältnisse stehe, wie das Aethyloxyd zum Weinalkohol, so scheint es mir, dass dieser Punkt noch fortgesetzter Untersuchungen bedarf.

Salpetrigsaures Amyloxyd kocht bei + 91° und sein specif. Gewicht = 0,8773. Es wird langsam durch trocknes kaustisches Kali zersetzt, aber rascher, wenn dieses in Alkohol aufgelöst angewandt wird. Tropft man es in schmelzendes Kalihydrat, so erhält man valeriansaures Kali. Beim Behandeln mit Bleisuperoxyd in der Wärme erhält man salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd. Vermischt man Amylalkohol mit Schwefelsäure und Salpetersäure, so tritt zwischen dem dabei sich bildenden salpetrigsauren Amyloxyd, und der aldehydartigen Verbindung eine so gewaltsame Reation ein, dass sich die gasförmigen Producte von selbst entzünden.

Salpetersaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O+\ddot{\ddot{N}}$, wird er-

halten, wenn man Amylalkohol, Salpetersäure und Harnstoff zusammen destillirt. Der Harnstoff kann jedoch auch durch salpetersaures Ammoniumoxyd ersetzt werden. Es ist gut, wenn man das Destillat noch einmal mit Salpetersäure und Harnstoff rectificirt. Das Product, welches bei + 137° kocht und 0,902 specif. Gewicht hat, ist auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden.

Benzoësaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O + C^{14}H^{5}O^{3}$, bildet sich, wenn man 1 Theil Amylalkohol, 2 Theile concentrirter Schwefelsäure und etwas mehr benzoesaures Kali, als zur Sättigung des Amyloxyds erforderlich ist, zusammen destillirt. Es kocht zwischen + 252 und 254°, und die obige Formel gründet sich auf eine damit ausgeführte Analyse.

Cyanurensaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man gasförmige Cyansäure in Amylalkohol einleitet, welcher dadurch zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche durch Umkrystalliren mit Alkohol rein erhalten werden, und dann die verlangte Verbindung sind. Zufolge einer Bestimmung des Gehalts an Stickstoff darin, und auf dem Grund der von Wöhler S. 34 angeführten Ansicht von der Constitution der Cyanurensäure scheint die Verbindung nach der Formel $(\dot{A}my^{2}Cy^{2} + \dot{U}) + (\dot{A}my + \dot{H}) + (\dot{C}y^{2} + \dot{U})$ zusammengesetzt zu seyn, worin Amy Amyl, Cy Cyan, und $\dot{U}$ Urenoxyd bedeutet.

Amylchlorür. *Amylchlorür,* $C^{10}H^{11}Cl$, wird nach Riecker dadurch erhalten, dass man Chlorwasserstoffsäuregas bei + 105° in eine Retorte leitet, in welche Amylalkohol eingegossen worden ist. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium behandelt und zuletzt über Phosphorchlorid rectificirt.

Acetal.

Stass[1]) hat die Flüssigkeit untersucht, welche zuerst von Döbereiner entdeckt wurde, welcher sie durch Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol in Berührung mit Luft erhielt und Sauerstoffäther nannte, die aber nachher auf den Grund von Liebig's Analyse den Namen *Acetal* bekam, und bisher als ein basisches essigsaures Aethyloxyd angesehen worden ist. Stass hat nun gezeigt, dass die für diesen Körper angegebene Bereitungsmethode kein reines Product liefert, sondern dass das, was danach erhalten wird, ein Gemische von mehreren Körpern ist, nämlich von Acetal, essigsaurem Aethyloxyd u.s.w. Rein wird das Acetal nach folgendem Verfahren erhalten:

Mit Salzsäure behandelte, dann ausgewaschene und geglühte Bimsteinstücke werden mit wasserfreiem Alkohol durchtränkt und in einen Ballon gebracht, dessen innerer Raum 40—50 Liter fasst. Dieser Ballon muss einen kurzen Hals haben, der aber so weit ist, um mit der Hand und Arm hineinkommen zu können. Ueber der ganzen Oberfläche der Bimsteinstücke setzt man sehr flache Glasgefässe neben einander, auf die eine dünne Schicht von Platinschwarz geschüttet worden ist. Dann wird der Hals des Ballons mit einer Glasplatte bedeckt und dieser nun so lange sich selbst überlassen, in einer Temperatur von wenigstens + 20°, bis fast aller Alkohol in Essigsäure verwandelt worden ist. Darauf bringt man 1 bis 2 Liter 60procentigen Alkohols auf den Boden des Ballons, bedeckt ihn wieder und lässt ihn von Neuem ruhig stehen. Nach 15—20 Tagen findet man dann, wenn die Luft von Zeit zu Zeit damit in Berührung gelassen wurde, die Flüssigkeit auf dem Boden des Bal-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 146.

lons so dickflüssig geworden, wie Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit wird herausgegossen und dafür neuer 60-procentiger Alkohol auf den Boden des Ballons gebracht, und dieser Process so oft wiederholt, bis man von der dicken Flüssigkeit eine beliebige Quantität erhalten hat. Diese sehr saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, bis zur völligen Sättigung mit Chlorcalcium versetzt und dann $\frac{1}{4}$ vom Volum derselben in gelinder Temperatur davon abdestillirt. Das Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt, wobei sich ein bedeutender Theil von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit auf der Oberfläche abscheidet, deren Geruch sehr reizend ist. Nachdem diese leichte Flüssigkeit mit einer Pipette abgenommen worden ist, vermischt man die Salzlösung so lange mit Wasser, als sich noch eine ätherartige Flüssigkeit daraus abscheidet, von der nach dem Abnehmen noch etwas aus der Chlorcalcium-Lösung durch gelinde Wärme abdestillirt werden kann. Die nun so erhaltene Flüssigkeit ist ein Gemisch von Aldehyd, essigsaurem Aethyloxyd, Alkohol und Acetal. Um das Acetal daraus abzuscheiden, setzt man pulverisirtes Chlorcalcium hinzu, so lange dieses noch feucht darin wird. Dann erwärmt man die Lösung in einer Retorte im Wasserbade bis zu einer niedrigeren Temperatur, als in welcher sie siedet, und unterhält diese Temperatur so lange, als das dabei Ueberdestillirende noch auf essigsaures Silberoxyd-Ammoniak reducirend wirkt. Der hierdurch von Aldehyd befreite Rückstand in der Retorte wird mehrere Tage lang mit einer starken Kalilauge geschüttelt, um den Essigäther darin zu zerstören. Nach dem Waschen mit Wasser, Behandeln mit Chlorcalcium und Rectificiren wird dann das Acetal rein erhalten.

Das Acetal kann auch dadurch erhalten werden dass man Chlorgas so lange in bis zu — 10 bis — 15° abgekühlten Alkohol einleitet, bis dieser anfängt, chlorartige Verbindungen hervorzubringen, was dadurch erkannt wird, dass sich die Flüssigkeit durch Wasser trübt. Wird das Product darauf mit Kreide gesättigt und $\frac{1}{4}$ davon abdestillirt, so kann man aus diesem Destillat nach der vorhin angeführten Methode das Acetal abscheiden.

Das Acetal ist eine farblose, ätherartige und dünnflüssige Flüssigkeit, welche angenehm riecht und kühlend, an Haselnüsse erinnernd schmeckt. Das specif Gewicht ist = 0,821 bei + 22°,4 und unter 768mm Barometerhöhe siedet es bei + 104—106°. Bei + 25° löst Wasser sein $\frac{1}{18}$ davon auf, aber weniger in höherer Temperatur, und aus dieser Lösung wird das Acetal sowohl durch Alkohol als auch durch leicht lösliche Salze abgeschieden. Aether und Alkohol lösen es sehr leicht auf und aus der Lösung in dem letzteren wird es nicht eher abgeschieden, als bis Wasser zugesetzt wird. In der Luft verändert es sich nicht. Setzt man es in Berührung mit Luft dem Einfluss von Platinschwarz aus, so verwandelt es sich zuerst in Aldehyd und darauf in Essigsäure. Dasselbe geschieht, wenn man es mit Salpetersäure behandelt, aber durch Chromsäure wird es sogleich in Essigsäure verwandelt. Durch mit Ammoniak vermischtes essigsaures Silberoxyd verändert es sich nicht, so wie auch nicht durch Alkalien. Schwefelsäure löst es zuerst auf, aber bald nachher wird es dadurch zersetzt und die Säure dabei geschwärzt. Chlor wirkt darauf in der Weise ein, dass es Wasserstoff daraus wegnimmt und Chlorverbindungen bildet. Bei der Analyse wurde es folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden					Berechnet
C^6	60,40	60,72	60,92	60,74	60,80	61,01
H^7	11,83	11,99	11,98	11,98	11,92	11,85
O^2	27,77	27,29	27,10	27,28	27,28	27,14

Nach diesen Resultaten würde die einfachste Formel, durch welche die Zusammensetzung des Acetals ausgedrückt wird, $= C^6H^7O^2$ seyn. Aber Stass nimmt an, dass zur Bildung desselben $1\frac{1}{2}$ Atom Alkohol ($1 = C^4H^6O^2$) verwandt worden seyen, und er verdoppelt daher das Atomgewicht, so dass er das Acetal mit der Formel $C^{12}H^{14}O^4$ ausdrückt. Meiner Ansicht nach ist es bis auf Weiteres besser, $C^6H^7O^2$ als Ausdruck für das Atom des Acetals zu betrachten und die Bildung desselben dadurch zu erklären, dass 3 Atome Alkohol zwei Atome Acetal gebildet haben. Für die eine oder die andere Formel kann jedoch nicht eher eine grössere Wahrscheinlichkeit gewonnen werden, als bis die Metamorphosen-Producte davon durch Chlor und andere chemische Agentien untersucht worden sind.

Die Dichtigkeit des Gases vom Acetal fand Stass bei 2 Versuchen = 4,240 und 4,114. Die berechnete würde bei der Annahme, dass sich die einfachen Volumen bis zur Hälfte condensirt haben, = 4,087 seyn.

Fermentoleum Salviae pratensis.

Bley [1]) übergoss 150 Pfund frische Blätter von Salvia pratensis mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt wurden, und liess sie damit stehen. Die Masse kam nach 5 — 6 Tagen in Gährung und sie wurde dann destillirt. Das Destillat wurde mit Aether behandelt, welcher daraus ein Fermentoleum auszog, dessen Quantität nach dem Abdunsten des Aethers 70 Gran betrug. Es war leichter als Wasser, hatte

1) Archiv der Pharm. LI, 257.

einen süssen, ätherartigen, angenehmen Geruch, einen aromatischen Geschmack und eine rothbraune Farbe. Es ist flüchtig und sein Dampf brennt mit einer rusenden Flamme, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, aber wenig löslich in Wasser. Schwefelsäure bildet damit ein dickes Gemisch und Wasser scheidet dann aus diesem ein Harz ab. Salpetersäure verwandelt es in ein Harz. Es löst Phosphor, Jod und auch kaustisches Kali auf, und wird selbst von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst.

Gährung und Fäulniss.

Döpping und Struve [1]) haben einige Untersuchungen über Gährung und Fäulniss angestellt. Im Allgemeinen haben sie dabei einen jeden Körper folgenden 3 Versuchen unterworfen: 1) Der Körper wurde mit Wasser dem Einfluss der Luft ausgesetzt; 2) der Körper wurde mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, darauf in Berührung mit der Luft erkalten gelassen, und dann ein weiterer Zutritt der Luft verhindert, und 3) der Körper wurde mit Wasser aufgekocht, dann beim Erkalten nur mit einer Luft in Berührung kommen gelassen, die vorher geglüht worden war, und darauf alle weitere Berührung mit der Luft verhindert. Diese Versuche wurden angestellt mit Fleisch, Leim, Rosinen, Weintrauben und Stachelbeeren. Sie fanden dabei, dass alle Stickstoff-haltigen Körper während der Einwirkung der Luft zersetzt wurden, sowohl wenn die Luft geglüht worden war, als auch wenn dies nicht geschehen war, und dass diese Zersetzung nur langsamer stattfindet, wenn man jene Körper mit dem Wasser gekocht hat. Eine organische Bildung mit eigenthümlicher freiwilliger Bewegung konnte von ihnen niemals bemerkt werden.

---

1) Bullet. de la Classe physico-mathematique de l'Acad. de St. Petersb. 2 Avril, 1847.

Helmholz gab vor einigen Jahren an, dass bei der Gährung eine unmittelbare Berührung des Körpers, welcher zersetzt werden soll, mit dem nothwendig stattfinden müsse, welcher bereits schon in Zersetzung begriffen sei, dass aber dieses keine Nothwendigkeit wäre, wenn Fäulniss eintrete. Zur Prüfung dieses Satzes haben Döpping und Struve Versuche mit Traubenzucker angestellt und zwar auf die Weise, dass sich der Traubenzucker in einen Cylinder befand, in welchen ein an dem einen Ende mit einer Blase umbundenes weiteres Rohr eingesetzt war, welches eine Zuckerlösung enthielt; in dieses Rohr wurde wiederum ein engeres Rohr gesetzt, dessen unteres Ende ebenfalls mit Blase überbunden war, und worin dann die Hefe gebracht wurde. Sogleich, nachdem dieses engere Rohr in das weitere eingesetzt worden war, begann die Entwickelung von Kohlensäuregas aus dem weiteren, und bald darauf auch in der Zuckerlösung des grösseren Cylinders.

Darauf stellten Döpping und Struve einige Versuche mit Weintraubensaft an, um Gay-Lussac's Angabe zu prüfen, nach welcher der Saft nicht in einer Wasserstoffgas-haltigen und völlig Sauerstoff-freien Luft in Gährung kommen sollte. Diese Angabe fanden sie nicht bestätigt, und sie vermuthen daher, dass der Grund davon in einer ungleichen Reife liege, welche die zu den Versuchen verwandten Trauben erreicht gehabt hätten.

Döpping und Struve haben ferner Brendecke's Versuche wiederholt und bestätigt gefunden, nach denen Zucker durch Papier und Leinwand in Gährung geräth, selbst wenn sie vorher von allen Stiffstoff-haltigen Körper befreit worden sind. Beim Behandeln einer Zuckerlösung mit reiner Kohle und

reinen Schwefelblumen fand nicht eher eine Entwickelung von Kohlensäuregas statt, als bis ein wenig weinsaures Ammoniumoxyd hinzugesetzt worden war. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass keine Weingährung stattfand, sondern dass der Zucker sogleich in saure Gährung überging.

Schmidt[1]) hat gezeigt, dass Harnstoff beim Behandeln mit Hefe in Kohlensäure und in Ammoniak zerfällt, und er fügt hinzu, dass dazu eine gewisse Menge von Hefe erforderlich sey. Ist Zucker gleichzeitig vorhanden, so wird dieser zuerst zersetzt, wenn seine Quantität im Verhältniss zum Harnstoff grösser ist. Wenn dann dieser Zucker einer gewissen Quantität nach durch die Hefe zerstört worden ist, so fängt der Harnstoff an, sich proportional zu der Hefe zu zersetzen. Nach Schmidt's Ansicht hat jede Art von Gährung ein ihr angehöriges Ferment; so ist z. B. die Hefe das gewöhnliche Ferment, welches sich am besten zur Umsetzung des Zuckers in Alkohol und in Kohlensäure eignet; Emulsin das Ferment für Amygdalin, Casein das beste Ferment für die Verwandlung des Traubenzuckers in Milchzucker und darauf in Buttersäure u. s. w. Das eine Ferment kann jedoch nach seiner Meinung die Stelle eines anderen Ferments vertreten, wiewohl auf eine weniger wirksame Weise.

Als Schmidt die Angabe von Lüdersdorff prüfte, nach welcher Hefe, wenn sie eine Zeitlang in Berührung mit Luft gerieben worden ist, keine Gährung mehr hervorruft, fand er, dass die geriebene Hefe 4 Mal so viel Ammoniak enthielt, wie die nicht geriebene, und dass also die geriebene Hefe einen

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 168.

bedeutenden Theil nach durch die Berührung mit der Luft, welche während des Reibens darauf eingewirkt hatte, in andere Körper verwandelt worden sein musste.

Blondeau[1]) glaubt, dass jede Gährung durch die Entwickelung von anderen vegetabilischen Organisationen bedingt sei und dass verschiedene Vegetabilien ungleiche Gährungsproducte veranlassen. Nach dieser Ansicht gibt er Rechenschaft über die Alkohol-, Milchsäure-, Buttersäure-, Harnstoff- und Fett-Gährung. Ich glaube hier bloss das Erscheinen dieser wissenschaftlichen Arbeit anzeigen zu müssen, indem ich jedoch die Beobachtung mittheile, welche Blondeau in Betreff der Fettbildung angiebt.

Roqueforter Käse, welcher durch Gerinnen der Schaafmilch mit Lämmerlab bereitet wird, zeigt im frischen Zustande, wenn man ihn durch Kneten mit Wasser gehörig von Käsewasser befreit und dann mit Alkohol-haltigem Aether behandelt, nur einen höchst unbedeutenden Gehalt an Fett. Lässt man ihn dagegen eine Zeitlang (15 Tage lang bei Blondeau's Versuchen) in einem kalten, feuchten und vollkommen dunklen Keller liegen, so kann man dann mit Alkohol-haltigem Aether eine bedeutende Menge von Fett ausziehen.

Hare[2]) hat einige Gründe vorgelegt um dadurch Liebigs Ansichten über die Erklärung der Gährungs-Phänomene unhaltbar zu machen. Hare erkennt in diesen Phänomenen eine katalytische Wirksamkeit thätig, aber er glaubt doch, dass die Grundursache dieser Katalyse in den ungleichen elektrischen Zuständen liege, worin sich die katalysirten und katalysirenden Körper befinden.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XII, 244. 336.

2) Revue scientifique. XXIX, 416.

thyloxyd und in 1 Atom $C^{12}H^{12}$ (oder in einen damit polymerischen Körper) zersetzt? Geschieht die Zersetzung durch Salzsäure nicht auf eine solche Weise, dass dadurch 1 Atom wasserhaltige Aboleinsäure, 1 Atom Methylchlorür und 1 Atom $C^{12}H^{12}$ gebildet werden? Der grössere Gehalt an Kohlenstoff, welcher bei der Untersuchung des Oels erhalten wurde, welches nach der Behandlung des Oenanthols mit Kalilauge sich oben auf dieser ansammelte, so wie auch die Abwesenheit aller fremden flüssigen und festen Körper, welche bei der angeführten Untersuchungsweise der mit Salzsäure behandelten Lösung des Oenanthols in Alkohol nicht entdeckt werden konnten, zeigen sich dann erklärt.

Das Oenanthol absorbirt nach Williamson begierig Chlorgas, wenn man es hineinleitet, und es verwandelt sich dadurch in ein dickflüssiges Oel, welches im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit mit Caoutchouc hat, wiewohl derselbe etwas angenehmer ist. Es sinkt in Wasser unter. Nach dem Waschen mit Wasser wird es durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt. Es kann für sich nicht destillirt werden, weil es dabei Salzsäure entwickelt und schwarz wird. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	37,7	38,4	38,70
H^{11}	5,1	5,3	5,06
Cl^{3} O^{2}	57,2	56,3	56,24

Williamson betrachtet es nach den Substitutions-Ansichten als ein Oenanthol, worin 3 Doppelatome Wasserstoff gegen eben so viele Doppelatome Chlor ausgewechselt worden sind, und er repräsen-

tirt es daher durch die Formel $C^{14}\left.\begin{matrix}H^{11}\\ Cl^{3}\end{matrix}\right\}O^{2}$. Da aber die Verhältnisse desselben gegen andere chemische Reagentien nicht studirt worden sind, und da man ausserdem nicht weiss, ob nicht noch eine an Chlor reichere Verbindung existirt und gebildet wird, wenn man die Einwirkung des Chlors fortsetzt, so will es mir scheinen, dass noch keine genügende Data vorhanden sind, um sich einen Begriff von der wirklichen Constitution dieser Verbindung machen zu können, so dass ich es noch für am besten halten muss, sie mit der empirischen Formel $C^{14}H^{11}Cl^{3}O^{2}$ zu bezeichnen.

Nitrochlorphanolsäure.

Leitet man Chlor in den Theil von Steinkohlenöl, dessen Siedepunkt zwischen + 180° und 200° liegt, und wird das Product darauf mit Salpetersäure behandelt, so bekommt man nach Laurent [1]) eine eigenthümliche Säure, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie mit Wasser wäscht und dann mit Ammoniak behandelt. Nach dem Auflösen des Ammoniumoxydsalzes in siedendem Wasser bleibt beim Filtriren ein Theil von einem braunen Körper auf dem Filtrum zurück. Wird die Säure dann aus der Lösung durch Salpetersäure wieder ausgefällt und darauf mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt, so erhält man sie rein.

Diese Säure ist gelb, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Beim raschen Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe zersetzt sie sich mit Feuer-Erscheinung. Sie krystallisirt in geschobenen Prismen mit rhombischer Basis. Die Zusammensetzung der ungebundenen Säure fand Laurent wie folgt:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 380.

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	34,70	34,61
H^{3}	1,55	1,44
Cl^{2}	33,00	34,04
N	—	6,73
O^{6}	—	23,18.

Nach den Resultaten dieser Analyse, so wie auch nach der Bestimmung des Kali's in dem Kalisalze und der des Chlors in dem Ammoniumoxydsalze wird die Formel dafür = $C^{12}H^{2}Cl^{2}NO^{5} + \dot{H}$, worin das Wasseratom durch Basen ersetzt werden kann.

Ausgehend von der Formel der wasserhaltigen Phanolsäure = $C^{12}H^{12}O$ repräsentirt Laurent nach den Substitutions-Ansichten diese Säure mit der Formel $C^{12}H^{3}Cl^{2}XO^{2}$ ($X = NO^{4}$) und er nennt sie Acide phenique nitrobichlorée. Aber da die Säure nicht die Wasserstoffatome in demselben Verhältniss enthält, wie die Säure, welche Berzelius Bichlorphanolsäure genannt hat, so glaube ich, dass ihr keine darauf hinweisende Benennung gegeben werden muss, und ich nenne sie daher, so lange nicht noch mehrere Salpetersäure-haltige Säuren von den bekannten Chlorphanolsäuren bekannt geworden sind, bis auf Weiteres nur *Nitrochlorphanolsäure.*

Das *Kalisalz* dieser Säure krystallisirt in schönen glänzenden Blättern, die im reflectirten Lichte mit einer goldgelben und mit einer Carmoisinfarbe schimmern. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in orangerothen Blättern, welche einem Theil nach unzersetzt sublimirt werden zu können scheinen.

Butyronsalpetersäure.

Laurent und Chancel[1]) haben in einem kurzen Aufsatze angezeigt, dass die Formel, welche frü-

1) Comptes rend. XXV, 883.

her von Chancel für die Butyronsalpetersäure [1]) aufgestellt worden ist, nicht richtig sei. Aber ungeachtet sie nun angeblich die richtige mittheilen, so kann ich sie doch nur mit der Vermuthung anführen, dass sie nun mit $C^6H^4NO^7 + \dot{H}$ ausgedrückt werden müsse, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt werden kann. Die Salze derselben von Kali, Ammoniumoxyd und von Silberoxyd, welches letztere krystallisirt, enthalten 2 Atome Wasser, aber ein anderes basisches Silbersalz enthält zwei Atome Silberoxyd und 1 Atom Wasser.

Butyronitril.

In demselben Aufsatze geben Laurent und Chancel an, dass sie ein Butyronitril dadurch hervorgebracht hätten, dass sie Butyramid über glühende Baryterde leiteten. Sie erhielten dabei eine farblose klare Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Kali Ammoniak entwickelte. Ihre Zusammensetzung ist = C^8H^7N. Laurent und Chancel vermuthen, dass die Methode, nach welcher sie hier das Butyronitril darstellten, auch für die Bereitung anderer Nitrile angewandt werden könne.

Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Körper.

Cahours [2]) hat in der Kürze einige Resultate angeführt, zu welchen er durch seine Versuche gekommen ist, bei denen er das Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen gewisse organische Körper zu untersuchen beabsichtigte. Dabei glaubt er gefunden zu haben, dass Zimmetsäure, Cuminsäure, Sitinsäure (Oenanthsäure), Aldehyd, Bittermandelöl, mehrere Alkoholarten und andere hier nicht aufgezählte Körper, wenn man sie mit Phosphorsuperchlorid behandelt, auf eine solche Weise zersetzt werden, dass

1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 800.
2) Compt. rend. XXV, 724.

wenn man den organischen Körper mit $C^mH^nO^r$ bezeichnet, die Einwirkung nach der folgenden Gleichung geschieht:

$$5PCl^5 + 5C^mH^nO^r = (2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl^5) + 5HCl + 5C^mH^{n-1}O^{r-2}Cl,$$

dass wenn ein Amid, z. B. Butyramid und Benzamid, vorhanden ist, ein Nitril entsteht nach der folgenden Gleichung:

$$5PCl^5 + C^mH^nNO = (2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl^5) + 10HCl + 5C^mH^n1N,$$

und dass, wenn man einen Aldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, dasselbe nach der folgenden Gleichung verwandelt wird:

$$5PCl^5 + 5C^mH^nO^2 = (2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl^5) + 5C^mH^nCl^2.$$

Analysen von Pflanzen und Aschen derselben.

Bley und Diesel[1]) haben eine in Deutschland gezogene Rhabarber untersucht. Mejer[2]) und A. Buchner[3]) haben die rothen Rüben und Etti[4]) die Asche derselben analysirt. Payen[5]) hat seine Beobachtungen über die Vertheilung des Zuckers und einiger anderen Bestandtheile in den weissen Rüben mitgetheilt. Richardson[6]) hat die Asche des rohen braunen Zuckers und der Melasse analysirt. Braconnot[7]) hat eine von Corfu herstammende Kürbisart auf ihre ernährende Beschaffenheit untersucht, welche sehr empfohlen worden war; aber er hat dadurch dargelegt, dass sie in keiner Beziehung das grosse Lob verdient, welches sie sich schon wegen

1) Archiv der Pharm. XLIX, 121.
2) Buchn. Repert. XLV 1.
3) Daselbst, S. 157.
4) Daselbst. S. 187.
5) Compt. rend. XXIV, 909. 985.
6) Philosoph. Magaz. XXXI, 271.
7) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 357.

ihrer ernährenden Kraft verschafft hatte. Knop und Schnedermann [1]) haben ihre chemischen Untersuchungen der Flechten fortgesetzt und nun ihre Untersuchung der Cetearia islandica mitgetheilt. Erdmann [2]) hat die Asche des Rappsamens analysirt. Glasson [3]) hat die Asche des Wallnussbaums untersucht. Kane [4]) hat nicht allein 6 verschiedene belgische für die Hanfcultur, welche ebenfalls beschrieben wird, sich auszeichnende Erden, sondern auch die Asche des darauf gewachsenen Hanfes und ausserdem die Asche von zwei irländischen Hanfsorten analysirt. Die Asche aller dieser Hanfsorten ist durch einen grossen Gehalt an Phosphorsäure characteristisch. Vorher hat er 5 Analysen des Wassers ausgeführt, welches zum Rotten dieser Hanfsorten angewandt wird, und welches sich durch eine grosse Menge von darin aufgelösten Salzen auszeichnet. Rammelsberg [5]) hat ebenfalls die Asche des Hanfsamens und des Hanfstengels analysirt. Rowney und Blow [6]) haben die Asche des Orangenbaums (Citrus aurantium) untersucht, besonders die von der Wurzel, dem Stamme, den Blättern, Früchten und Kernen. Krasso [7]) hat mehrere Beiträge für die Kenntniss der unorganischen Bestandtheile in der Weinrebe geliefert, indem er den ausgepressten Saft aus reifen und unreifen Trauben von vier verschiedenen Arten darauf untersuchte, und ausserdem die Asche sowohl der Traubenschale von

---

1) Journ. für pract. Chem. XL, 385.
2) Daselbst, XLI, 89.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 343.
4) Philos. Magaz. XXXI, 36. 91.
5) Journ. für pract. Chem. XLI, 350.
6) Philos. Mag. XXX, 271.
7) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 59.

zwei verschiedenen Traubenarten als auch des im Herbst gesammelten Holzes vom Weinstock analysirte. Marck[1]) hat die Asche von Spirogyra quinina analysirt und den Gehalt an Stickstoff in dieser Pflanze angegeben, welcher sehr bedeutend ist. Watts[2]) hat die Asche des Hopfens analysirt, und Chevandier[4]) hat mehrere Holzarten untersucht.

1) Archiv der Pharm. LI, 156.
2) Memoirs and Procedings of the chemical Society. Part. 22. p. 392.
3) Compt. rend. XXIV, 269. 418. 596.

Thierchemie.

Verhalten der Nahrungsstoffe zum thierischen Körper.

R. Thomson[1]) hat einige Betrachtungen über das Verhalten der Nahrungsstoffe zum thierischen Körper angestellt, welche sich zum Theil auf eigne Versuche zu gründen scheinen. Indem er einräumt, dass ein Thier häufig die ihm angehörige Wärme unterhalten kann, ungeachtet es nicht besonders andere als proteinartige Stoffe verzehrt, so nimmt er, übereinstimmend mit Liebig, an, dass die Nahrungsstoffe in zwei grosse Hauptklassen eingetheilt werden müssen, d. h. 1) solche, die nur zur Unterhaltung der thierischen Wärme dienen, und 2) solche, welche die eigentlich ernährenden sind. Im Uebrigen ist der Betrag der Wärme-producirenden Nahrung sehr verschieden von dem eigentlich Ernährenden und im Allgemeinen grösser, als erforderlich um zu ersetzen, was von den festen Bestandtheilen verbraucht wird.

Eine Kuh wurde mit Gras gefüttert; sie verzehrte täglich 26,41 Pfund und lieferte 11,13 Pfund Excremente, so dass also der Verbrauch 15,28 Pfund entsprach. Davon betrugen die ernährenden (Stickstoffhaltigen) Theile 1,56 und die Wärme-producirenden 13,1 Pfund. Daraus folgt, dass die ernährenden Theile

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 280.

zu den Wärme-producirenden in dem Verhältnisse wie 1 : 8½ stehen. Zufolge der Bestimmungen des vorhandenen Gehalts an Stickstoff verhalten sich die Quantitäten der ernährenden zu den Wärme-producirenden Bestandtheile in

Milch	= 1 : 2
Bohnen	= 1 : 2½
Hafermehl	= 1 : 5
Roggen	= 1 : 7
Englischem Waizenmehl	= 1 : 8
Kartoffeln	= 1 : 9
Reis	= 1 : 10
Rüben	= 1 : 11
Arrow-Root, Tapiokka, Sago	= 1 : 26
Stärke	= 1 : 40

Thomson zieht daraus den Schluss, dass das Futter für ein arbeitendes Thier den Nahrungsstoff in einer Quantität enthalten muss, welche zwischen den von Milch und Waizenmehl fällt, je nachdem es mehr oder weniger angestrengt wird, und dass die Stickstoff-haltigen Bestandtheile in dem Futter vergrössert werden müssen, wenn das Muskelsystem mehr angestrengt wird, was aber nicht bis zu einem höheren Grade stattzufinden braucht, als dass die Stickstoff-haltigen Bestandtheile in dem Futter der Hälfte der Wärme-erzeugenden entsprechen. Legt man den Gehalt an Stickstoff in den Nahrungsstoffen für ihre Vergleichung unter sich zu Grunde, so würde man nach Thomsons Versuchen den Schluss ziehen, dass 100 Pfund Bohnen eben so viel ernährende Wirkung ausüben, wie 1160 Pfund Stärke. Dass aber hierin nicht eine richtige Vergleichungsweise liegt, scheint aus einigen Versuchen zu folgen, welche Thomson in Bezug auf die Bildung von Butter an-

stellte, indem das Futter, womit Kühe gefüttert wurden und welches am reichsten an Stärke oder Zucker war, nicht die grösste Quantität von Butter lieferte, wiewohl man zuweilen hat glauben wollen, dass sich die Butter nur auf Kosten dieser Körper bilde. Es ist nämlich ein gewisses Verhältniss zwischen den Bestandtheilen des Futters erforderlich, um eine richtige Diät hervorzubringen, und wird diese Bedingung erfüllt, so wird auch die Quantität der Butter am grössten. Nach einer zweiten Abhandlung hat Thomson[1]) den Einfluss verschiedener Futterstoffe auf die Bildung von Butter und Milch genauer studirt. Aber ich kann hier daraus keinen Auszug machen, da die Versuche dem Theile der Chemie zu sehr angehören, welcher die Viehzucht berührt.

Befeuchten der Nahrungsstoffe.

Boussingault[2]) hat einige Versuche angestellt um zu erforschen, ob es bei der Fütterung der Kühe nützlich ist, das Heu mit Wasser aufzuweichen oder nicht. Er hat dabei zwar gefunden, dass die Kühe etwas mehr an Gewicht zunahmen, wenn sie befeuchtetes Heu bekamen, dass aber der Unterschied so äusserst geringe war, dass er auch ein Beobachtungsfehler sein konnte und dass er keineswegs den Kosten und der Mühe entsprach, welche dadurch veranlasst werden. Auch fand er keinen Unterschied in der Quantität der dabei producirten Menge von Milch.

Salzen der Nahrungsstoffe.

Derselbe Chemiker[3]) hat auch die Beobachtung gemacht, dass Kochsalz, wenn man es dem Futter zusetzt, womit junge Ochsen aufgefüttert werden, keinen Einfluss auf die Schnelligkeit ausübt, womit sie sich entwickeln oder ihr Gewicht vermehren.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 228.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 249.
3) Daselbst, p. 117, XX, 113.

Kuhlmann [1]) hat Versuche angestellt um zu erforschen, ob kohlensaures Ammoniak, wenn man es dem Futter für Schweine einmischt, zu ihrer Unterhaltung und zur Vermehrung ihres Gewichts beiträgt. Er fand jedoch dabei, dass dieses nicht geschieht, aber er glaubt bemerkt zu haben, dass das kohlensaure Ammoniak zur Vermehrung des Gehalts an Harnstoff im Harn beiträgt.

Kohlensaures Ammoniak in Futter.

Bouchardat und Sandral [2]) haben Versuche angestellt, um zu erfahren, welchen Einfluss das Saufen Alkohol-haltiger Getränke beim Mästen hat. Sie fanden, dass diese Getränke nur zur Verdünnung des Magensaftes, Speichels und anderer Flüssigkeiten beitragen. Sie werden von den Venen, hauptsächlich im Magen absorbirt; aber diese Absorption kann auch an anderen Orten stattfinden, besonders wenn diese Getränke im grossen Ueberschuss und zusammen mit Zucker verzehrt werden. Werden Spiritus-haltige Getränke in den Circulationsstrom eingeführt, so sondert sich kein Alkohol ab, und nur ein geringer Theil davon dunstet gasförmig durch die Lungen ab. Währeud des Respirationsprocesses verwandelt sich zwar ein grosser Theil des Alkohols unmittelbar in Wasser und in Kohlensäure, aber gewöhnlich bildet sich Essigsäure als ein intermediäres Product. Der Alkohol und seine Producte werden im Organismus bald zerstört. Wird er zugleich mit Stärkezucker oder Dextrin in denselben gebracht, so wird er viel rascher zerstört als die letzteren.

Alkohol als Nahrungsstoff.

Mulder [3]) hat einige von den proteinartigen Kör-

Proteinartige Körper.

---

1) Comptes rend. XXIV, 263.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 448.

3) Chemische Untersuchungen von Mulder. 2. Heft.

pern in gewissen Beziehungen einer genaueren Prüfung unterworfen.

Das Fibrin enthält 1,2 Procent Schwefel. Löst man es in verdünntem kaustischem Kali und setzt man die Lösung eine Zeitlang der Einwirkung der Luft aus, so scheiden Säuren dann ein Protein daraus ab, worin der Schwefelgehalt nur 0,72 Procent ausmacht. Wendet man zu dieser Ausfällung des Proteins schweflige Säure an, so bekommt man ein Protein dessen Schwefelgehalt eben so gross ist, wie der in dem ursprünglichen Fibrin.

Eiweiss enthält 1,6 Procent Schwefel, und das Protein daraus enthält den ganzen Schwefelgehalt, so wie dieses auch nicht reicher an Schwefel erhalten wird, wenn man schweflige Säure zu seiner Bereitung anwendet. Löst man Eiweiss in schwacher Kalilauge mit einem Zusatz von Schwefelblumen, so enthält das daraus mit Essigsäure niedergeschlagene Protein 1,81 bis 2,0 Proc. Schwefel. Wird eine Lösung von Eiweiss in Kali mit Eisenchlorid, Mennige oder braunem Bleisuperoxyd behandelt, so kann dadurch der Gehalt an Schwefel im Protein wohl etwas vermindert werden, aber man kann ihn dadurch doch nicht daraus entfernen. Sowohl Eiweiss als auch die Verbindung desselben mit $\dddot{C}l$ reagiren auf freiem Schwefel, wenn man sie mit einem Bleisalz behandelt, oder wenn man sie in kaustischem Kali auflöst und blankes Silber hineinstellt. Beide Umstände zeigen sich nicht bei dem Protein. Daraus zieht Mulder den Schluss, dass sich der Schwefel in dem Protein in einer anderen Form befinden müsse, wie in dem Körper, woraus es bereitet worden ist, und er glaubt, dass das Protein dithionige Säure $= S^2O^2$ enthalte. Das Protein enthält keinen Phosphor. Mulder be-

merkt, dass sowohl er selbst, als auch Scherer, Dumas, Cahours u. s. w. einen zu grossen Gehalt an Stickstoff in Eiweiss-Protein angegeben hätten, zuweilen selbst mehr als um 1 Proc. zu hoch. Die richtige Zusammensetzung des Proteins gibt er jetzt folgendermaassen an:

		Nach Abzug von S^2O^2	Nach Abzug von S^2O^2
Kohlenstoff	53,7	53,7	55,0
Wasserstoff	7,0	7,0	7,2
Stickstoff	14,2	14,2	14,5
Sauerstoff	23,5	22,7	23,3
Schwefel	1,6		
	100.	97,6	100.

Die Formel des Proteins ist nach Mulder $= C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + 2\dot{H}$.

Im Eiweiss findet sich der Schwefel und Phosphor in einer anderen Form enthalten, wie im Protein, und Mulder nimmt an, dass sie in Gestalt von Sulfamid $= SNH^2$ und Phosphamid $= PNH^2$ darin verkommen. Wird Eiweiss mit Kali von einer gewissen Stärke behandelt, so entwickelt sich Ammoniak, was Mulder dadurch erklärt, dass Wasser zersetzt wird, wodurch das Amid in Ammoniak übergeht, während sich der Schwefel mit dem Sauerstoff zu dithioniger Säure vereinigt. In derselben Art wirkt Chlor auf Eiweiss ein, weil sich dabei ebenfalls Wasser zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, welches sich mit einer anderen Portion Chlor zu Salmiak vereinigt, während der Sauerstoff mit einer anderen Portion Chlor zusammentritt zu chloriger Säure, welche mit Protein eine Verbindung eingeht.

Mulder hat das Eiweiss aus Hühnereiern eben

so zusammengesetzt gefunden, wie das aus Blutserum, nämlich aus:

		Nach Abzug von PNH^2	und SNH^2
Kohlenstoff	53,5	53,5	55,6
Wasserstoff	7,0	6,8	7,1
Stickstoff	15,5	13,9	14,4
Sauerstoff	22,0	22,0	22,9
Phosphor	0,4	—	—
Schwefel	1,6	—	—
	100	96,2	100.

Die Formel für das Eiweiss ist nach Mulder = $20(C^{36}H^{26}N^{4}O^{11}) + 8SNH^2 + PNH^2$.

Ein Protein von einem constanten Schwefelgehalt, nämlich von 2,4 Procent, soll erhalten werden, wenn man schwefligsaures Gas in eine Lösung von Eiweiss in Kalilauge (welche $\frac{1}{200}$ Kali enthält) einleitet, bis sich etwas Protein daraus niederschlägt. Das Abgeschiedene wird dann abfiltrirt und die klare Flüssigkeit durch Essigsäure ausgefällt.

Mulder gibt an, dass man bei der Bereitung des Proteins aus Eiweiss und besonders aus Casein durch schweflige Säure immer ein wenig von einem in Alkohol löslichen Protein bekommt, und dass diese Modification insbesondere erhalten wird, wenn eine concentrirtere Kalilauge angewandt wurde. Dieses Protein ist in siedendem Alkohol weit auflöslicher als in kaltem. Leitet man Chlor in die Flüssigkeit, aus welcher durch Essigsäure das Protein niedergeschlagen worden ist, so entsteht ein um so stärkerer Niederschlag, je concentrirterer die zum Lösen angewandte Kalilauge war, und je geringer der Niederschlag war, welchen dann Essigsäure hervorgebracht hatte.

Bei der Analyse der Verbindung des Albumins mit Schwefelsäure wurde der Gehalt an dieser Säure =

8,63 Procent und die Verbindung überhaupt so zusammengesetzt gefunden, dass sie aus 1 Atom Schwefelsäure, 1 Atom wasserfreiem dithionige Säure enthaltenden Protein und 1 Atom Wasser besteht. Da schwefelsaures Protein dagegen nur 5,0 Procent Schwefelsäure enthält, so erklärt Mulder die gefundene Zusammensetzung dadurch, dass die sonst mit dem Protein immer verbundene S^2O^2 aus der Verbindung ausgetreten ist, so dass diese nun von 2 Atomen Schwefel-freiem Protein und 1 Atom Schwefelsäure ausgemacht wird. Ueber die Zusammensetzung des salzsauren und gerbsauren Albumins und Proteins hat Mulder ebenfalls Versuche angestellt.

Leitet man Chlorgas eine kurze Zeitlang ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) in eine Lösung von Eiweiss in Wasser, so schlägt sich chlorigsaures Eiweiss nieder, zusammengesetzt nach der Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + \ddot{Cl}$, welches aber ausserdem noch so viel Sulfamid enthält, dass der Schwefelgehalt davon auf 1,4 Procent steigt. Fibrin und Casein bilden analoge Verbindungen. Fährt man mit dem Einleiten des Chlors mehrere Tage lang fort, so erhält man eine andere Verbindung $= C^{36}H^{25}N^{4} O^{18} + 2\ddot{Cl}$ welche aber denselben Schwefelgehalt hat, der aber nicht, wie beim chlorigsauren Albumin in Gestalt von Sulfamid darin enthalten ist, sondern als S^2O^2. Die letztere Verbindung verliert bei $+ 100°$ die Hälfte von der darin gebundenen $\ddot{Cl}$.

Mulder theilt ferner einige Erfahrungen mit über die Verbindungen des Proteins und Albumins mit Basen und mit Säuren; über die Einwirkung von Chlor auf Fibrin, Horn, Fischbein, Haare und Casein; über die Zusammensetzung des Caseins, der Krystalllinse, des Oxyproteins, Trioxyproteins, Horngewebes, des

Fischbeins, des Haars, der Menschennägel, der Kuhhufe, Pferdehufe und des Kuhhorns, und er gibt in Betreff der letzteren an, dass sie sämmtlich durch die Einwirkung von Kali die Bildung von Stickstoff-ärmeren Körpern, wie die ursprünglichen, veranlassen. Die Schwierigkeit, daraus einen Auszug zu machen, verhindert mich, darüber specieller zu berichten. Das Hauptsächlichste, was Mulder darüber anführt, scheint jedoch theils in der von ihm für das Protein veränderten Formel zu bestehen, und theils in seiner Behauptung, dass das Protein den Schwefel in Gestalt von S^2O^2 enthält, während derselbe in den Körpern, woraus das Protein bereitet worden ist, in Gestalt von Sulfamid enthalten seyn soll. Ich muss gestehen, dass ich unter den angeführten Thatsachen keine für eine solche Ansicht sprechende Gründe habe auffinden können, und dass es mir vielmehr scheinen will, wie wenn die ursprünglichen Körper, gleichwie auch das Protein, Gemische von mehreren Körpern wären, welche wahrscheinlich wohl gewisse gemeinschaftliche Paarlinge enthalten können, worin aber die Natur von diesen uns noch völlig verborgen ist.

Albumin im Fleisch von Fischen und Hühnern.

Weidenbusch[1]) hat das Albumin in dem Fleische von Fischen und Hühnern untersucht. Er bereitete es auf die Weise, dass er das Fleisch auspresste, die ausgepresste Flüssigkeit zum Sieden erhitzte und darauf das dadurch gebildete Coagulum mit Alkohol und Aether behandelte. Den Schwefel darin bestimmte er durch Erhitzen einer bestimmten Quantität von dem Albumin mit einem Gemische von salpetersaurem Baryt und rauchender Salpetersäure, Verdunsten bis zur Trockne und Glühen. Die geglühete Masse wurde

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXI, 370.

nach dem Erkalten mit Essigsäure und Wasser behandelt, wobei dann schwefelsaurer Baryt zurückblieb. Die übrigen Bestandtheile wurden durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und Natronkalk bestimmt. Auf diesem Wege fand er:

	Fisch-Albumin.		Hühner-Albumin.	
Kohlenstoff	52,64	52,50	53,05	53,31
Wasserstoff	7,31	7,26	7,10	6,96
Stickstoff	16,48	16,65	15,82	15,69
Schwefel	1,61	1,57	1,55	1,57
Sauerstoff	21,76	21,82	22,29	22,28
Asche	0,20	0,20	0,19	0,19.

Art des Vorkommens von Phosphor in organischen Verbindungen.

Müller [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Phosphor, welchen mehrere organische Verbindungen enthalten, vielleicht in mehreren Formen, nämlich theils als Phosphor und theils als Phosphorsäure darin befinde. Er glaubt diesen Schluss aus der Erfahrung ableiten zu können, dass der Gehalt an Phosphor in vielen Fällen ungleich gross gefunden wird, wenn man zur Bestimmung desselben Berthier's Methode anwendet, welche darin besteht, dass man ein bestimmtes Gewicht von zu entweder Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd aufgelöstem Eisen ausfällt, wobei also der Gehalt an Phosphor als phosphorsaures Eisenoxyd bestimmt wird. Pflanzenleim, Horn und Käsestoff gaben den Gehalt an Phosphor gleich gross, ob er mit FCl^3 oder mit salpetersaurem Eisenoxyd bestimmt wurde. Aber Eiweiss und Fibrin gaben den Gehalt an Phosphor grösser, wenn zur Bestimmung das Eisenoxydsalz angewandt wurde, als wenn die Bestimmung mit Eisenchlorid geschah. Müller glaubt daher, dass Eisenchlorid nur den Phosphor angäbe, welcher als Phosphorsäure vorhan-

1) Buchn. Repert. XLVIII, 36.

den ist, dass aber das Eisenoxydsalz auch den zugleich mit ausfälle, welcher als Phosphor und also nicht oxydirt in der organischen Verbindung vorkomme, indem er durch die Salpetersäure oxydirt werde. Im Uebrigen macht Müller auf die zuerst von v. Baumhauer gemachte Beobachtung aufmerksam, dass der Gehalt an Phosphor nicht bloss durch Untersuchung der Asche bestimmt werden müsse, weil bei dem Verbrennen zu Asche zuweilen ein Theil des Phosphors weggehe, besonders wenn die Quantität der vorhandenen Basen nicht hinreiche, die Phosphorsäure zu sättigen.

Einwirkung der chlorigen Säure auf Protein und Leim.

De Vry [1]) hat versucht, chlorige Säure direct auf Protein und Leim einwirken zu lassen, um Verbindungen damit hervorzubringen, und er hat gefunden, dass dabei lösliche Verbindungen hervorgebracht werden, welche wenigstens nicht mit denen übereinstimmen, die durch Einwirkung von Chlor auf Protein oder Leim gebildet werden.

Specifisches Gewicht von Thierstoffen.

Schmidt [2]) hat das specif. Gewicht von mehreren thierischen Körpern zu bestimmen gesucht. Er fand das specif. Gewicht der

Blutkügelchen mit ihrem Gehalt an phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd = 1,2507, aber ohne die Einmischung von diesen unorganischen Körpern = 1,2090.

Muskelfibrin hatte mit seinem phosphorsauren Kalk = 1,2833 und ohne denselben 1,2678 specif. Gewicht.

Albumin (die lösliche Modification aus Hühnereiern) hatte mit Salzen 1,3144 und ohne diese 1,2617 specif. Gewicht.

Sehnen zeigten mit Salzen 1,3011 und ohne dieselben 1,2960 specif. Gewicht.

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXI, 248.
2) Daselbst, S. 156.

Hiernach, und nach der von ihm berechneten Uebereinstimmung zwischen dem Atom-Volumen will Schmidt den Schluss ziehen, dass Muskelfibrin und Albumin in Betreff ihrer Zusammensetzung identisch seyen, dass aber Globulin darin nicht damit übereinkomme.

Epithelium der Schleimhaut.

Gorup-Besanez [1]) hat das Epithelium der Schleimhaut eines Wallfisches untersucht. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bildete es ein gelbweisses sehr elastisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol fast unauflöslich war, sich aber, wiewohl schwierig, in Kalilauge auflöste, zu einer Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure einen Körper niederschlug, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder auflöste. In dem Filtrate bewirkte Kaliumeisencyanür einen neuen Niederschlag. Für sich löste sich das Pulver nur unbedeutend in Essigsäure auf. Ungeachtet es eigentlich keinen reinen und ungemengten Körper ausmachte, so wurde es doch analysirt und dabei procentisch zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	51,53	51,72
Wasserstoff	7,03	7,20
Stickstoff	16,64	—
Sauerstoff	22,32	—
Schwefel	2,48	—

Kohlensaures Ammoniak in der ausgeathmeten Luft.

L. Thompson [2]) hat gefunden, dass die von den Lungen ausgeathmete Luft kohlensaures Ammoniumoxyd in einer solchen Quantität enthält, dass diese innerhalb 24 Stunden für jeden Menschen mehr als 3 Grain beträgt.

Kohlensäure im Blute.

Lehmann [3]) hat gezeigt, dass das Blut sowohl

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 49.
2) Philos. Mag. XXX, 124.
3) Journ. für pratc. Chem. XL, 133.

freie als auch an Alkali gebundene Kohlensäure enthält. Durch Bestimmungen, welche mit dem Blute von Kälbern ausgeführt wurden, hat es sich gezeigt, dass dieses Blut als Mittel von 10 Analysen 0,06759 Procent gebundener Kohlensäure enthält. Ausserdem hat er alle Bestandtheile des Bluts quantitativ bestimmt.

Verhalten des Bluts gegen gewisse Reagentien.

Bonnet[1]) hat einige, zum Theil schon bekannte Reactions-Verhältnisse des Bluts in Bezug auf das Verhalten desselben gegen eine Zuckerlösung studirt. Wird venöses Blut unmittelbar in einer Zuckerlösung aufgefangen, so kann es filtrirt werden, und erst nach längerer Zeit bildet sich in dem Gemisch ein gallertartiges Coagulum von Fibrin, ähnlich dem aus arteriellem Blut, wiewohl nicht so consistent. Aus einem Gemisch des Bluts mit einer Zuckerlösung wurde kein Fibrin coagulirt 1) durch schwache Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien; 2) durch mehrere Salze, namentlich: Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Jodkalium, schwefelsaures Natron; 3) durch Abkochungen von Gerbsäure-haltigen Stoffen; 4) durch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure; 5) durch alkalische oder saure thierische Flüssigkeiten als Natron-haltige Galle, zersetzten und ammoniakalischen Eiter, Harn, Magensaft, saure Milch; 6) durch dieselben Flüssigkeiten, wenn sie noch nicht in Zersetzung begriffen waren; 7) durch Lösungen von essigsaurem Morphin; 8) durch Abkochungen von Cicuta, Nux vomica, Digitalis, Belladonna; und 8) selbst nicht durch arsenige Säure.

Nach diesen Reactions-Verhältnissen theilt Bonnet die Reagentien in Bezug auf Fibrin und Blutkügelchen in 4 Klassen:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 189.

1. In solche, welche weder auf die Blutkügelchen noch auf Fibrin verändernd wirken, als Blutserum und Zuckerwasser.

2. In solche, welche die Blutkügelchen lösen, aber die Coagulirung des Fibrins verhindern, als Alkalien, Ammoniaksalze und schwache Säuren.

3. In solche, welche, gleichwie Wasser, die Blutkügelchen lösen, aber nicht die Eigenschaft des Fibrins zu coaguliren bedingen.

4. In solche, welche die Blutkügelchen unangegriffen lassen, aber das Fibrin lösen, als Kochsalz, Salpeter und Jodkalium.

Bonnet studirte diese Reactions-Verhältnisse in der Absicht, um daraus über die medicinischen Wirkungen gewisser Körper einige Schlüsse machen zu können, und er hat auch die Folgerungen mitgetheilt, welche er daraus ziehen zu können glaubt, aber sie gehören nicht der reinen Chemie an.

Brouchier und Coulier [1]) haben ebenfalls ähnliche Reactions-Versuche angestellt mit Chlorkalium, Jodkalium, Bromkalium, neutralem und zweifach-kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, dithionigsaurem Kali, salpetersaurem Kali, neutralem und saurem chromsauren Kali, arsenigsaurem Kali, Alaun, Kochsalz, kohlensaurem Natron, borsaurem Natron, essigsaurem Natron, arsenigsaurem und arseniksaurem Natron, Salmiak, basischem essigsauren Bleioxyd, Eisenvitriol, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, arseniger Säure, schwefliger Säure, Cyanwasserstoffsäure, ungleich verdünnten Zuckerlösungen und mit Wasser.

Aus diesen Versuchen ziehen sie folgende Schlüsse: 1) schwefelsaures Natron und im Allgemeinen die Kör-

1) Revue Scientifique. XXVIII, 388.

per, welche keine stärkere und unmittelbare Einwirkung auf die Structur der Blutkügelchen ausüben, theilen den venösen Blutkügelchen die künstliche Farbe mit, und auf sie geht der Sauerstoff über, welcher sich in der Lymphe findet. 2) Diese Reaction hat keinen Theil an der anhaltenden Einwirkung des schwefelsauren Natrons auf die Blutkügelchen. 3) Der Widerstand der Blutkügelchen wider ihre Desorganisirung wird insbesondere durch die Umstände erleichtert, welche mit ihrer Neigung zum Anhäufen im Streit stehen.

Poggiale [1]) hat das Blut eines Menschen untersucht, welcher längere Zeit Kochsalz verzehrt hatte. Ausser einen grösseren Gehalt an Kochsalz in einem solchen Blute, welches elliptische Blutkügelchen enthält, fand er, dass es nicht durch Abscheidung der Kügelchen mit schwefelsaurem Natron analysirt werden kann, weil es damit eine klebrige Masse bildet, die nicht filtrirt werden kann. Der abfiltrirte Theil ist zwar farblos, aber er verwandelt sich in einigen Minuten in eine durchsichtige Gelee. Dagegen zeigte sich eine Lösung von Zucker sehr vortheilhaft, um die Blutkügelchen abzuscheiden.

Ausserdem hat Poggiale das normale Blut von Ochsen, Kühen, Kälbern, Hammeln, Kaninchen, Hunden, Katzen, Hühnern und Tauben analysirt, sowohl in Betreff seiner organischen Bestandtheile, als auch besonders der darin enthaltenen in Wasser löslichen und darin nicht löslichen Salze.

Fötal-Blut. Durch Bestimmung des Wassers und der festen Bestandtheile im Placental- und Fötal-Blute vom Menschen, beide durch die Nabelschnur genommen, glaubt Poggiale den Schluss ziehen zu können, dass sie

---

1) Compt. rend. XXV, 110. 198.

einerlei Zusammensetzung haben, und er folgert daraus wiederum, dass 1) das Fötus-Blut mehr feste Bestandtheile enthält, wie das Blut Erwachsener; 2) dass das Fötus-Blut reicher an Blutkügelchen und ärmer an Fibrin ist, wie das Blut von Erwachsenen; 3) dass die Quantitäten von Albumin und Fett im Fötus-Blut dieselben sind, wie im Blut von Erwachsenen, und 4) dass das Fötus-Blut eine grössere Menge von Eisen enthält. Ausserdem hat er das Fötus-Blut von Hunden, Katzen, Kaninchen und Tauben analysirt, und dabei zeigte es sich, dass in der Vermehrung der Kügelchen im Fötus-Blut noch kein allgemeines Gesetz für diesen Umstand erkannt werden kann.

Blut nach dem Einathmen von Aether.

Lassaigne [1]) hat das Blut von Hunden vor und nach dem Einathmen von Aethergas analysirt. Aus den Resultaten seiner Analysen zieht er den Schluss, 1) dass die Quantität des Serums nach dem Einathmen von Aether grösser ist; 2) dass das Globulin eine geringe Verminderung erfährt, und 3) dass der Gehalt an Fibrin unverändert bleibt.

Asche von Hühnerblut.

Henneberg [2]) hat die unorganischen Bestandtheile im Hühnerblut untersucht.

Galle.

Krystallisirte Galle.

Platner [3]) gibt jetzt folgendes Verfahren als die beste Methode an, um die krystallisirbare Natron-Verbindung aus Galle darzustellen: Eingetrocknete Galle wird warm in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung eine Zeitlang in einem verschlossenen Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach dem Filtriren und neuem Erwärmen wird die filtrirte Flüssigkeit unter Umschütteln so lange mit Aether versetzt, bis sich daraus eine braune schmierige Masse in reichlicher Menge

1) Journ. de Ch med. III, 249.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 255.
3) Journ. für pract. Chem. XL, 129.

abgeschieden hat, welche nach einigen Stunden durch Abgiessen der klaren Flüssigkeit getrennt wird. Diese klare Flüssigkeit wird nun an einen kalten Ort gestellt, und zeigt sich dann anfangs bei der freiwilligen Verdunstung noch etwas von der amorphen Abscheidung, so muss diese durch nochmaliges Abgiessen entfernt werden. Zuletzt fängt dann die Bildung eines krystallinischen Niederschlags an, worauf jedoch zuweilen eine sehr lange Zeit hingehen kann. Die nun so gebildeten Krystalle sind völlig frei von Chlornatrium und vollkommen weiss. Sie werden auf einem Filtrum gesammelt, durch rasches Pressen von der Mutterlauge befreit und dann in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, weil sie sonst leicht zerfliessen.

Farbstoffe der Galle.

Hein [1]) hat sowohl den braunen als auch den grünen Farbstoff in der Galle studirt. Man erhält sie gemengt als einen braunen Rückstand, wenn Gallensteine mit Wasser und Alkohol behandelt werden. Wird dieser Rückstand siedend mit kaustischem Ammoniak behandelt, so löst sich ein Theil davon auf, welcher durch Salzsäure mit grüner Farbe wieder ausgefällt werden kann, während der braune Farbstoff von dem Ammoniak ungelöst zurückgelassen wird.

Der *braune Farbstoff* gibt Ammoniak bei der Destillation, ist unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Ammoniak. Kali löst ihn sowohl kalt als auch warm, und die Lösung, welche anfangs braun ist, färbt sich bald nachher grün, und sie gibt dann auf Zusatz von Salzsäure einen grünen Niederschlag, worauf, wenn dieser abfiltrirt wird, die Flüssigkeit so tief rothgrün erscheint, dass sie wenig durchsichtig ist. Der grüne Niederschlag löst sich in Ammoniak auf

1) Journ. für pract. Chem. XL, 47.

und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure mit einer mehr braunen Farbe wieder ausgefällt. Durch Kochen mit Salzsäure löst sich der braune Farbstoff mit gelber Farbe auf und er wird durch Ammoniak aus dieser Lösung mit grüner Farbe niedergeschlagen. Mit Salpetersäure gibt er die gewöhnlichen Farben-Veränderungen der Galle: Grün, Blau, Violett, Roth und zuletzt beim Kochen eine gelb gefärbte Lösung. Bei der Analyse hat er sich nach Abzug der Asche procentisch zusammengesetzt gezeigt aus:

	Mit 9,326 Procent Asche	Mit 4,301 Procent Asche	
Kohlenstoff	69,68	67,96	68,13
Wasserstoff	7,60	6,21	6,44
Stickstoff	8,84	9,94	9,94
Sauerstoff	13,88	15,89	15,49.

Der *grüne Farbstoff* gibt ebenfalls Ammoniak bei der Destillation, ist unlöslich in Wasser, aber leicht und mit grüner Farbe löslich sowohl in Ammoniak als auch in Kali. Aus der Lösung in Kali wird er durch Salzsäure mit einer etwas braunen Farbe niedergeschlagen und dieser Niederschlag ist wiederum in Ammoniak auflöslich und durch Salzsäure aus diesem fällbar. Kohlensaures Kali löst ihn ebenfalls auf, aber in dieser Lösung bewirkt Salzsäure einen grünen Niederschlag. In Salzsäure löst er sich mit einer schmutzigen braungrünen Farbe auf. Siedender Alkohol löst ihn mit braungrüner Farbe auf und in dieser Lösung bewirkt basisches essigsaures Bleioxyd einen reichlichen braungrünen Niederschlag. Nach Abzug von 7,883 Procent Asche zeigte er einen Gehalt von 65,65 Procent Kohlenstoff und 6,62 Procent Wasserstoff.

Aus diesen Verhältnissen scheint nun deutlich zu

folgen, dass die Farbstoffe, welche die Galle enthält noch nicht in ihrem reinen Zustande dargestellt und dass die Metamorphosen von Gallenbraun in Gallengrün noch nicht erforscht worden sind, in so fern man es einmal dahin bringen dürfte anzunehmen, dass der grüne Farbstoff, wie zuweilen angegeben worden ist, auf Kosten des braunen gebildet werde. Diese beiden Farbstoffe können nämlich Umwandlungen von irgend einem anderen gemeinschaftlichen Körper sein.

Heintz[1]) gibt an, dass die bekannte Reaction der Salpetersäure auf Galle nicht durch wesentliche Bestandtheile der Galle veranlasst werde, sondern dass sie nur von dem braunen Farbstoff herrühre.

Gallensteine.

Hein[2]) hat 6 Proben von Gallensteinen untersucht und die dabei erhaltenen Resultate in der folgenden Uebersicht tabellarisch zusammengestellt:

---

1) Poggend. Ann. LXX, 136.

2) Journ. für pract. Chem. XL, 47.

	1	2	3	4	5	6
Zahl der angewandten Steine	5	1	2	15	11	21
Farbe im Stücke	ocherbraun	schwarzbraun	graugelb	gelb	braun	braungrün
Farbe im Pulver	ochergelb	caffeebraun	hellgrau	hellgelb	dunkelgelb	ochergelb
Grösse der Steine	Haselnuss bis Kastanien.	Wallnuss	Wallnuss	Erbsen bis Bohnen	Vicia-Bohnen	Linsen bis Kastanien
Form	Unregelmässig	kugelig	walzig	facettirt	facettirt	unregelmässig
Fügung des Kerns	klüftig	undeutlich	strahlig – klüftig	klüftig	strahlig	schalig
Fügung der Schale	schichtig	schichtig	schichtig	schichtig	schichtig	schalig
Bruch	matt	matt	matt	matt	glänzend	matt
Festigkeit	mürbe	spröde	weich	weich	mürbe	fest
Gewicht absolutes in Granen	11,735	9,154	9,464	12.609	4,947	10,769
Gewicht specifisches	1,062	1,270	1,053	1,041	1,069	1,056
Trocknenverlust	4,878	19,179	3,263	2,886	1,974	2,795
Asche	0,588	6,779	1,578	0,497	2,145	0,279
In Wasser lösliche Stoffe und Verlust	8,210	10,139	5,014	7,557	3,792	10,472
In Alkohol lösliche Stoffe: Cholesterin	82,815	8,250	82,274	78,058	84,948	76,902
In Alkohol lösliche Stoffe: Verseifbares Fett	1,499	2,700	1,113	4,272	2,295	7,513
Rückstand von Ammoniak gelöst	0,457	1,116	0,695	0,517	0,127	0,834
Rückstand darin unlöslich	1,533	52,837	6,063	6,213	4,719	1,205
	100	100	100	100	100	100.

Bley[2]) hat einen Gallenstein analysirt, welcher sich bei einer Frau gebildet, die an Engbrüstigkeit gelitten hatte. Er fand darin einen Gehalt von 96 Procent Cholesterin. Der Rest bestand aus Biliphaein, Gallenschleim, Farbstoff und phosphorsauren Kalk, so wie einer Spur von dem Kalksalz einer organischen Säure.

Schweinegalle. Die Schweinegalle, welche sich durch die Eigenschaft von Essigsäure gefällt zu werden auszeichnet, ist von Gundelach und Strecker[2]) zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Die Schweinegalle ist eine etwas zähe Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, und welche ungefähr 88,8 Procent Wasser enthält, während der feste Rückstand davon in 100 Theilen besteht aus:

In Alkohol Unlöslichem, hauptsächlich Gallenschleim	5,3
Einem durch Aether fällbaren Theil: hycholinsaurem Natron	74,8
Fett, Cholesterin und etwas hycholinsaures Natron	19,9.

Setzt man eine concentrirte Lösung von einem alkalischen Salze oder von einem kaustischem Alkali, zu einer concentrirten Lösung von dem Hauptbestandtheil der Schweinegalle oder zu der Galle selbst, so bildet sich ein Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist, ausgenommen den Fall, wo man kaustisches Ammoniak dazu anwendet, indem er sich dann unter einem Mikroscope aus kleinen Nadeln bestehend zeigt. Dieser Niederschlag rührt davon her, dass die Verbindungen der Hycholinsäure mit Alkalien so höchst schwer löslich in alkalischen Salzen oder in kaustischen Alkalien sind.

---

1) Archiv der Pharm. XLIX, 271.

2) Ann. der Ch. und Pharm. LXII, 205.

Wird Schweinegalle zu Asche verbrannt, so besteht diese hauptsächlich aus kohlensaurem Natron, mit einer geringen Einmischung von Chlornatrium. Ausserdem zeigen sich darin Spuren von phosphorsaurer Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Kali und von Schwefelsäure. Die ganze Quantität der Asche beträgt von der trocknen Galle 11,5 Procent, und davon beträgt wiederum das Chlornatrium 1,5 und der Schwefelgehalt 0,47 Procent.

Da man weder durch Thierkohle noch durch partielle Fällung mit Aether diese Galle entfärben kann, und da der Niederschlag in dem letzten Falle ein Gemenge von hycholinsaurem Natron, Kali und Ammoniak ist, so bereiteten Gundelach und Strecker *hycholinsaures Natron* auf die Weise, dass sie frische Schweinegalle mit etwas Wasser und schwefelsaurem Natron digerirten, wobei sich jenes Salz mit etwas Farbstoff und Schleim abschied. Dieser Niederschlag wurde mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron gewaschen, dann bei + 100° getrocknet und nun mit absolutem Alkohol behandelt, welcher den Schleim ungelöst zurückliess. Die Lösung in dem Alkohol wurde mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, mit Aether niedergeschlagen und das gefällte Natronsalz bei + 100° getrocknet. Es war nun eine schneeweisse, leicht pulverisirbare Masse, die in der Luft nicht feucht wurde. Es hat einen rein bitteren Geschmack, durchaus nichts Süssliches, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, und die Lösung in Alkohol wird nicht getrübt, wenn man einen Strom von Kohlensäuregas hineinleitet. Nach dem Trocknen bei + 110° hat es sich bei der Analyse nach der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}\dot{N}a$ zusammengesetzt gezeigt, indem er darin fand:

	Gefunden				Berechnet
C^{54}	65,43	65,57	65,40	65,77	65,85
H^{43}	8,90	8,98	9,03	9,01	8,74
N	3,01	—	—	—	2,84
O^{10}	—	—	—	—	16,27
$\dot{N}a$	6,15	6,14	6,27	—	6,30.

Hycholinsaures Kali, $\dot{K}C^{54}H^{43}NO^{10}$, wird erhalten, wenn man Hycholinsäure in schwacher Kalilauge auflöst, dann schwefelsaures Kali zusetzt und erwärmt. Der sich dann bildende Niederschlag wird getrocknet, mit Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Aether vermischt, welcher das Salz abscheidet. Dieses Salz ist gleichwie das Natronsalz amorph.

Hycholinsaures Ammoniumoxyd, $N\dot{H}^4C^{54}H^{43}NO^{10}$, ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen. Es löst sich leicht in Alkohol, aber es wird daraus durch Aether niedergeschlagen. Die Lösung in Wasser verliert Ammoniak, wenn man sie kocht, wird dann trübe und sauer reagirend, und es scheidet sich ein saures Ammoniumoxydsalz daraus ab.

Die Salze von Baryterde, Kalkerde und Bleioxyd lösen sich ein wenig in Wasser, aber leichter in Alkohol.

Hycholinsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{54}H^{43}NO^{10}$, schlägt sich gelatinös nieder, wird aber dann beim Aufkochen flockig. Es schwärzt sich wenig im Dunkeln, selbst beim Trocknen, ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	56,40	55,87	56,15
H^{43}	7,70	7,53	7,45
N	—	—	—
O^{11}	—	—	—
Ag	18,44	18,78	18,72.

Hycholinsäure.

Die *Hycholinsäure* wird am besten dadurch erhalten, dass man die Lösung des Natronsalzes mit Schwefelsäure ausfällt, den Niederschlag in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser fällt und erhitzt, bis sich der Alkohol völlig verflüchtigt hat. Sie bildet dann eine weiche harzartige Masse, schmilzt in Wasser, und kann zu seideglänzenden Fäden ausgezogen werden. In feuchtem Zustande schmilzt sie bei + 100°, aber sie wird fest, wenn man sie längere Zeit unter Wasser liegen lässt, worauf man sie leicht pulverisiren kann, und noch bei + 120° fest bleibt. In Wasser löst sie sich wenig auf, leichter in einem Säurehaltigen Wasser, und ziemlich leicht in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst, und in Aether ist sie nicht vollkommen unlöslich. Mit Schwefelsäure und Zucker gibt sie eine Purpurfarbe, gleichwie alle Gallen. Ihre Zusammensetzung ist bei der Analyse der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}$ entsprechend gefunden worden, indem er bekam:

	Gefunden				Berechnet
C^{54}	69,95	70,18	70,22	69,95	70,28
H^{43}	9,63	9,81	9,57	9,60	9,33
N	3,54	—	—	—	3,04
O^{10}	16,88	—	—	—	17,35,

woraus folgt, dass die Säure wasserfrei ist, oder dass sie kein Wasser abgibt, wenn sie mit Basen in Verbindung tritt.

Die Hycholinsäure kann mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali gekocht werden, ohne dass sie sich verändert; erst wenn die Kalilösung so concentrirt geworden, dass sie sich dem Kalihydrat nähert, fängt eine schwache Entwickelung von Ammoniak an sich einzustellen.

Verdünnte Schwefelsäure verändert sie nicht im Sieden, ersetzt man aber das verdunstende Wasser nicht, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst violett und dann purpurfarbig. Durch Kochen der Säure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erleidet sie keine Veränderung.

Uebergiesst man die Hycholinsäure mit rauchender Salpetersäure, so entwickeln sich in der Wärme rothe Dämpfe, während sich die Hycholinsäure auflöst. Giesst man die dabei überdestillirende Salpetersäure so oft wiederholt zurück, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, so setzt sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten Oxalsäure ab, und verdünnt man sie mit vielem Wasser, so scheidet sich daraus, wenn man sie mit Ammoniak sättigt, verdunstet und mit Alkohol vermischt, oxalsaures Ammoniumoxyd ab. Wird dieses Salz daraus entfernt, die Flüssigkeit weiter verdunstet und mit Alkohol behandelt, so bleibt etwas salpetersaures Ammoniumoxyd ungelöst zurück, und die erhaltene Lösung gibt dann einen Niederschlag mit Chlorcalcium, der durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wird, worauf zuletzt ein weisses Salz erhalten wird, welches mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt einen Niederschlag von einem Salz gibt, welches nach einem Zusatz von salpetersaurem Ammoniumoxyd beim Kochen grösstentheils wieder aufgelöst wird und sich beim Erkalten in gelblich gefärbten Massen wieder absetzt. Bei

der Analyse wurde es der Formel $\dot{A}gC^8H^4O^4$ entsprechend zusammengesetzt gefunden, woraus folgt, dass es cholesterinsaures Silberoxyd ist. G. und S. geben an gefunden zu haben, dass das Kalksalz dieser Säure in der Luft metamorphosirt wird, und dass es dabei in das Salz einer anderen Säure übergehe, welche viele Aehnlichkeit mit der Glucinsäure habe. Sie haben ferner einige Reactions-Prüfungen mit dem Destillate angestellt, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Hycholinsäure überging, wonach es scheinen will, dass hier ähnliche Producte gebildet worden waren, wie die, welche durch Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure erhalten werden, und welche bekanntlich von Redtenbacher auf eine so schöne Weise genauer erforscht worden sind.

Destillirt man eine Lösung von Hycholinsäure in Schwefelsäure mit saurem chromsaurem Kali, so wirken sie heftig auf einander ein, das Destillat riecht angenehm und oben darauf schwimmen einige fettartige Körper, die ein Gemenge von mehreren fetten Säuren sind. Das Destillat enthält übrigens viele Cyanwasserstoffsäure.

Verdauungs-Process.

Schmidt[1]) hat einige Ansichten über den Verdauungs-Process vorgelegt, wobei er mit Rücksicht auf die Bedeutung, welche dabei dem Pepsin beigelegt worden ist, annimmt, dass dieser Körper von einer organischen Stickstoff-haltigen Verbindung ausgemacht werde, welche mit Salzsäure gepaart ist, und welche er daher *Chlorpepsinwasserstoffsäure* nennt, indem er sie in gewissen Verhältnissen mit der Holzschwefelsäure vergleicht. Unterwirft man den Magensaft der Destillation, so erhält man Salzsäure im Destillate,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 311.

und der Rückstand hat nicht mehr die Eigenschaft, Albumin aufzulösen u. s. w. Er bemerkt, dass Salzsäure nicht als solche im Magensaft enthalten sein könne, weil, wenn man denselben mit einer nicht hinreichenden Menge von salpetersaurem Silberoxyd ausfälle und den Niederschlag kalt mit verdünnter Salpetersäure behandele, Silber in der abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöst gefunden werde. Concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen die Chlorpepsinwasserstoffsäure. Beim Neutralisiren mit Kali scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher mit der Salzsäure verbunden war. Sowohl die Lösung als auch der Niederschlag haben beide nun nicht mehr das Verdauungs-Vermögen, und es kann dieses nicht wieder durch Salzsäure hergestellt werden. Wäre dieser Körper im Magensafte als Salz vorhanden, analog dem salzsauren Albumin, so müsste er nach dem Fällen bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure wieder eben so gut darin zurückgeführt werden können, wie Thonerde, Eisenoxyd und Albumin; aber ganz anders ist das Verhalten, wenn er als Paarling mit dem Radical der Säure in Verbindung getreten ist.

Lehmann[1]) hat ebenfalls einige Versuche über die saure Beschaffenheit des Magensaftes angestellt und zwar bei Hunden, und er hat den Gehalt an Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure darin quantitativ angegeben.

Harn.
Reactionen auf Menschenharn.

Mialhe[2]) hat eine Menge von ausgeführten Reactionen mitgetheilt, um zu erforschen, ob ein Harn von Menschen sich in einem normalen oder abnormen Zustande befindet. Dabei hat er zugleich ange-

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. XL, 137.

2) Journ. de Pharm. d'Anvers, Aout 1847. — Archiv der Pharm. LII, 319.

geben, sowohl welche Schlüsse in nosologischer Hinsicht aus den beobachteten Reactionen des Harns im abnormen Zustande gezogen werden können, als auch die Methoden beschrieben, nach denen er seine Untersuchungen anstellte. Da aber diese Abhandlung zu sehr der angewandten Chemie angehört, so kann ich hier nur darauf hinweisen.

Bestimmung der Harnsäure.

Heintz[1]) hat die Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn einer genaueren Prüfung unterworfen, und er hat gefunden, dass die Harnsäure sowohl im normalen Harn als auch wenn dieser Traubenzucker, Eiweiss oder die löslichen Bestandtheile des Bluts enthält, mit vollkommner Schärfe bestimmt werden kann, wenn man ihn mit einer Säure vermischt, wozu sich am besten die Chlorwasserstoffsäure eignet, wofern der Harn kein Eiweiss enthält, in welchem Falle die Ausfällung der Harnsäure mit Essigsäure oder Phosphorsäure geschehen muss. Der Verlust, welcher durch eine nicht völlige Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser herbeigeführt wird, geht nicht höher hinauf als zu 0,09 auf 1000 Theile von dem angewandten Harn und er wird nicht grösser, wenn Traubenzucker, Eiweiss oder lösliche Blutbestandtheile vorhanden sind, aber er wird in diesen Fällen durch die Gewichtsvermehrung ausgeglichen, welche dadurch hervorgebracht wird, dass die Harnsäure ein wenig Farbstoff mit sich niederschlägt. Ist dagegen Galle in dem Harn vorhanden, so kann durch sie ein grösserer Verlust entstehen, der jedoch niemals bis zu 0,25 auf 1000 Theile von der angewandten Harnflüssigkeit hinaufgeht.

Bestimmung des Harnstoffs.

In Bezug auf die Einwürfe, welche Krahmer[2])

1) Poggend. Ann. LXX, 122.

2) Journ. für pract. Chem. XLI, 414.

wider die von Heintz vor einigen Jahren angegebene Methode[1]) gemacht hat, nach welcher der Gehalt an Harnstoff im Harn auf die Weise bestimmt wird, dass man den Harn mit Schwefelsäure vermischt und diese längere Zeit darauf einwirken lässt, bis sich der Harnstoff in Ammoniak verwandelt hat, welches dann als Platin-Salmiak ausgefällt wird, um nach diesem die Quantität von Harnstoff zu berechnen, hat nun Heintz[2]) sein Verfahren genauer beschrieben, und er ist dabei in die geringsten Einzelheiten eingegangen, so dass Jeder, der auch nicht Chemiker ist, danach die Bestimmung ausführen kann.

Heintz empfiehlt nun, dass man den Harn zu diesem Endzweck verdunstet, entweder in einem Glasrohr in einem bis zu + 105° erhitzten Luftbade, oder in einem Platintiegel im Wasserbade. Man nimmt ungefähr 6 bis 10 Grammen Harn und setzt vorher ein wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, um das Ammoniak zu binden, was sich während der Verdunstung bildet. Dann setzt man ungefähr 6 Grammen concentrirter Schwefelsäure hinzu und erwärmt allmälig bis zu + 210° bis + 220°, in welcher Temperatur schon aller Harnstoff zerstört wird, unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, was in einigen Minuten völlig stattgefunden hat. Die Masse wird darauf in sehr wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit Platinchlorid, Alkohol und Aether vermischt, der ausgefällte Platinsalmiak ausgewaschen, gesammelt, getrocknet und geglüht, wo dann nach dem zurückbleibenden Platin der Gehalt an Ammoniak und nach diesem der an Harnstoff berechnet werden kann. Darauf können Correctionen nach be-

1) Berzelius Jahresb. 1847, S. 853. 1848, S. 688.
2) Journ. für pract. Chemie XLII, 401.

sonderen Prüfungen und Bestimmungen gemacht werden, nämlich für in dem Harn ursprünglich vorhandenes Ammoniak und Kali, so wie auch für darin vorkommendes Kreatin, welches nach Versuchen von Heintz ebenfalls die Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd in der vorgeschriebenen Temperatur veranlasst. Nach einem in dieser Beziehung angestellten quantitativen Versuche findet sich im Harn so viel Kreatin, dass der Harnstoffgehalt ohne den Abzug desselben um 0,15 auf 1000 Theile Harn zu gross ausfallen würde.

Kreatin im Harn.

Vor einigen Jahren hatte Pelouze angegeben, dass salpetersaurer Harnstoff, wenn man ihn bis + 140° erhitzt, einerseits Kohlensäure und Stickoxydul entwickele und andererseits in salpetersaures Ammoniumoxyd und Harnstoff zerfalle, dass aber darauf das Stickoxydul die auf Kosten des Harnstoffs gebildete Cyanurensäure zersetze, unter Bildung einer neuen Säure, die in Wasser schwer löslich sei und durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt werde. Wiedemann[1]) hat in Magnus' Laboratorium diese Angabe einer Prüfung unterworfen, aber er hat sie nicht bestätigt gefunden. Dagegen fand er, dass vor der Bildung der Cyanurensäure ein anderer Körper dabei hervorgebracht wird, welchen er *Biuret* nennt, und welcher auch beim Erhitzen des reinen Farbstoffs gebildet wird. Das Biuret ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser mit 2 Atomen Krystallwasser, welche jedoch bei + 100° daraus weggehen. Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Die Zusammensetzung desselben wird mit der Formel $C^4H^5N^3O^4$ ausgedrückt. Das Biuret wird von kalter Schwefel-

Erhitzung des salpetersauren Harnstoffs und des Harnstoffs für sich.

Biuret.

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 255.

säure unverändert aufgelöst, aber durch anhaltendes Kochen damit zerstört. Aus seinen Lösungen wird es weder durch Basen noch durch Säuren und Metallsalze gefällt. Vermischt man eine Lösung davon mit einer Lösung von Kupfervitriol und Kali, so färbt sie sich schön roth. Wird das Biuret erhitzt, so schmilzt es, gibt Ammoniak ab und verwandelt sich in Cyanurensäure nach folgender Gleichung: $3C^4H^5N^3O^4 - 3NH^3 = 2C^6H^3N^3O^6$. Da der Harnstoff nur Ammoniak zu verlieren braucht, um das Biuret zu bilden, indem $2C^2H^4N^2O^2 - NH^3 = C^4H^5N^3O^4$, so will es auch scheinen, dass der Harnstoff beim Erhitzen zuerst in Biuret und erst darauf in Cyanurensäure verwandelt werde. Betrachtet man mit Berzelius den Harnstoff als Urenoxyd-Ammoniak = $\dot{U}Ak$ (worin $\dot{U} = C^2HNO^2$), so ist das Biuret = $\dot{U}^2Ak$.

Schwefelgehalt im Harn.

Nach einigen Versuchen, welche Ronalds[1]) mit Menschenharn angestellt hat, um zu erforschen, ob sich auch Schwefel in einer anderen Form als Schwefelsäure darin befinde, will es scheinen, dass dieses wirklich der Fall sei. Ronalds fällte nämlich eine Portion von dem Harn mit salpetersaurem Baryt aus und bestimmte dann das Gewicht des niedergeschlagenen schwefelsauren Baryts. Als er dann eine andere Portion desselben Harns eintrocknete, den Rückstand mit salpetersaurem Baryt verbrannte und den dabei gebildeten schwefelsauren Baryt bestimmte, so bekam er eine weit grössere Gewichtsmenge davon. Nach Ronalds' Versuchen will es scheinen, dass in 24 Stunden 3 bis 5 Gran Schwefel in einer anderen Form als in Gestalt von Schwefelsäure abgesondert würden.

Ronalds hat ferner auch einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob dasselbe auch mit dem

1) Philos. Magaz. XXX, 253.

Gehalt an Phosphor der Fall sei, und er zieht aus den Resultaten den Schluss, dass der Phosphor im Harne nicht bloss als Phosphorsäure sondern auch noch in einer anderen Gestalt vorkomme. Mir will es jedoch scheinen, wie wenn die dabei angewandte Methode durchaus nicht berechtige, einen solchen Schluss aufzustellen.

Harn von Kälbern und Schafen.

Braconnot[2]) hat den Harn von Kälbern und Schafen vollständig und quantitativ analysirt. Ich führe aus den analytischen Resultaten nichts Anderes an, als dass es sich dabei gezeigt hat, dass der Harn dieser beiden Thierarten unter den darin vorkommenden Salzen hauptsächlich Chlorkalium und nur eine sehr unbedeutende Menge von Chlornatrium enthält.

Bereitung der Hippursäure.

Gregory[2]) hat folgende Bereitungsmethode der Hippursäure mitgetheilt: Man vermischt Pferdeharn mit Kalkhydrat, kocht ihn einige Minuten lang damit und filtrirt die nun sehr entfärbte Flüssigkeit, um sie dann rasch zu verdunsten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt, worauf sich die Hippursäure daraus absetzt, welche zwischen Löschpapier gepresst nur noch eine blassrothe Farbe hat. Sie wird dann nach der von Schwartz[3]) angegebenen Methode völlig gereinigt. Durch die vorhin angeführte Anwendung von Kalkhydrat wird die häufig gemachte Erfahrung vermieden, dass sich die Hippursäure während der Operation vollständig umsetzt und in Benzoësäure übergeht. Ausserdem kann man dann die Flüssigkeit sehr rasch abdunsten. Nach Gregory kann man auf diese Weise in einem Tage

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 238.
2) Philos. Magaz. XXXI, 127.
3) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 901.

mehr Hippursäure bereiten, wie sonst innerhalb einer Woche.

Blauer Harn. Cyanurin.

Semmola[1]) hat einen blauen Harn von einem Manne untersucht, welcher an Rheumatismus litt. In der Ruhe setzte der Harn einen blauen Niederschlag ab, worauf die darüber stehende Flüssigkeit hell und klar war. Der Niederschlag war matt, unkrystallinisch, ungleichförmig, unveränderlich in der Luft und in der Sonne, geruch- und geschmacklos, und liess beim Verbrennen ein weisses Pulver zurück, welches kohlensaurer Kalk war. Aether löste bei gewöhnlicher Temperatur den blauen Körper daraus auf, mit Zurücklassung der übrigen Stoffe. Salpetersäure löste ihn unter Brausen mit rother Farbe auf. Durch Chlor wurde die rothe Farbe zerstört. Von Schwefelsäure wurde er wenig verändert, und Salzsäure, Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kalilauge wirkten wenig darauf ein. Semmola nennt den blauen Körper *Cyanurin.*

Zuckerbildung im thierischen Organismus.

Strahl[2]) gibt an, dass Stärkekleister durch die Nierensubstanz in Zucker umgesetzt wird. Er fand, dass diese Umsetzung innerhalb 4 Stunden bei + 40° stattfindet, sowohl wenn man die zerkleinerte Nierensubstanz selbst oder das Wasserextract daraus darauf einwirken lässt. Der hier vorhandene wirkende Körper unterscheidet sich von dem Pflanzendiastas dadurch, dass er nicht von kohlensauren Alkalien angegriffen wird. Strahl stellte ihn auf die Weise dar, dass er die fein zerriebene Nierensubstanz mit Wasser auszog, die gebildete Lösung filtrirte und mit Alkohol ausfällte, wobei sich ein rothgefärbtes Coagulum niederschlug, welches abfiltrirt und in gelinder

---

1) Journ. de Ch. med. III, 419.

2) Archiv der Pharm. XLII, 195.

Wärme rasch getrocknet wurde. Dieser Körper wird durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch Essigsäure gefällt. In einer Lösung desselben, welche mit Essigsäure sauer gemacht worden ist, bewirkt Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag.

Fleisch. In Wasser lösliche Bestandtheile desselben.

Die Körper, welche mit Wasser aus Fleisch ausgezogen werden können, sind auf eine ausgezeichnet schöne Weise von Liebig[1] genauer studirt worden. Liebig schreibt vor, das fein zerhackte Fleisch, am besten von einem mageren Thier, 3 bis 4 Mal mit der Hälfte seines Gewichts kaltem Wasser zu behandeln und die gebildete Lösung durch starkes Auspressen abzuscheiden. Die erhaltene, sauer reagirende Lösung wird im Wasserbade erhitzt, wobei sich das Albumin coagulirt abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird aufgekocht, wobei sich der Farbstoff coagulirt abscheidet. Die davon abgeschiedene und filtrirte Flüssigkeit wird so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht, und dann noch bis zu einem Ueberschuss. Der Niederschlag wird von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Talkerde ausgemacht. Ammoniak entwickelt sich dabei nicht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade oder Sandbade bis auf ein geringes Volum verdunstet und die membranähnliche Haut, welche sich dabei fortwährend auf der Oberfläche bildet, von Zeit zu Zeit abgenommen. Wenn die Flüssigkeit dann bis zu $\frac{1}{20}$ ihres ursprünglichen Volums concentrirter geworden und eine dickere Beschaffenheit angenommen hat, so lässt man sie an einem warmen Orte ruhig stehen, wobei dann bald kleine, deutliche, farblose Krystalle anfangen sich zu

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 257.

bilden, deren Menge zunimmt, wenn man nur die Flüssigkeit an einen kalten Ort stellt. Diese Krystalle sind unreines Kreatin. Dieses Kreatin hat Liebig in allen Fleischsorten gefunden, und er gibt an, dass Hühnerfleisch am meisten davon enthält, worauf die folgenden Fleischsorten immer weniger enthalten, wie sie in der Reihe auf einander folgen, nämlich das Fleisch vom Marder, Pferd, Fuchs, Reh, Hirsch, Hasen, Ochsen, Schaaf, Schwein, Kalb, Hecht. Schlossberger[1]) hat es seinerseits höchst wahrscheinlich gemacht, dass das Kreatin in dem Fleisch des Kaimann (Alligator) enthalten ist. Gregory[2]) hat das Kreatin in mehreren Fleischsorten quantitativ bestimmt, und er stellt als Resultat von seinem und Liebigs gefundenen Kreatin-Werthen für 1000 Theile Fleisch folgende Tabelle auf:

	Liebig	Gregory	
Hühnerfleisch	3,200	3,210	2,900
Ochsenharz	—	1,375	1,418
Kabliaufleisch	—	0,935	1,700
Taubenfleisch	—	0,825	—
Pferdefleisch	0,720	—	
Ochsenfleisch	0,697	—	
Rochenfleisch	—	0,607	0,000.

Daraus sieht man leicht ein, wie grosse Mengen von dem Fleisch verarbeitet werden müssen, um von dem Kreatin eine hinreichende Quantität zu einer Untersuchung zu bekommen. Im Gehirn, in der Leber und in den Nieren hat Liebig kein Kreatin gefunden.

Kreatin. *Kreatin.* Nachdem es aus der Fleischflüssigkeit angeschossen ist, wird es von der Mutterlauge abfil-

1) Journ. für pract. Chem. XL, 495.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 100.

trirt, mit Wasser und darauf mit Spiritus gewaschen und dann mit Wasser umkrystallisirt. Ist die Lösung in Wasser gefärbt, so wird sie mit Thierkohle entfärbt. War bei der Bereitung nicht alle Phosphorsäure vollkommen durch Barytwasser ausgefällt worden, so enthält das Kreatin phosphorsaure Talkerde, welche am besten daraus auf die Weise entfernt wird, dass man die siedendheisse Lösung mit Bleioxydhydrat und nachher mit Thierkohle kocht. Die Krystalle des Kreatins sind farblos, durchsichtig, sehr glänzend, dem klinorhombischen System angehörend und im Ansehen sehr ähnlich denen von Bleizucker. Sowohl das krystallisirte als auch das bei + 100° getrocknete Kreatin ist analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden worden aus:

	Krystallisirt			Bei + 100° getrocknet	
Kohlenstoff	32,77	32,91	32,41	36,38	36,93
Stickstoff	28,32	28,32	28,32	31,91	32,39
Wasserstoff	—	7,33	7,39	6,96	6,96
Sauerstoff	—	31,44	31,88	24,75	23,72.

Diesem nach berechnet Liebig für das bei + 100° getrocknete Kreatin die Formel $C^8H^9N^3O^4$, und für das krystallisirte die Formel $C^8H^9N^3O^4 + 2\dot{H}$. Die nach diesen Formeln berechneten Procente der Bestandtheile sind:

	Krystallisirt.	Bei + 100° getrocknet
Kohlenstoff	32,22	36,64
Stickstoff	28,19	32,01
Wasserstoff	7,38	6,87
Sauerstoff	32,21	24,43.

Bei + 100° gehen also die in der Formel angedeuteten zwei Atome Wasser weg.

Liebig bemerkt dabei, dass das krystallisirte

Kreatin die Elemente von 1 Atom Glycocoll (Leimzucker) + 1 Doppelatom Ammoniak enthalte.

1000 Theile Wasser von + 18° lösen 13,44 Theile Kreatin auf, aber in siedendem Wasser löst es sich leicht auf. In kaltem Alkohol ist es höchst schwer auflöslich, indem 1 Theil Kreatin 9410 Theile Alkohol erfordert, um davon aufgelöst zu werden. Die Lösung in Wasser schmeckt schwach bitter und widrig, und reagirt vollkommen neutral. Es krystallisirt aus einer Lösung in Barytwasser unverändert wieder aus. Wird es aber damit gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während kohlensaurer Baryt aus der Lösung abgeschieden wird.

Bleisuperoxyd verändert nicht eine gesättigte Kreatinlösung im Kochen. Löst man Kreatin in einer Lösung von übermangansaurem Kali auf, so wird die Lösung in der Wärme farblos, aber eine bemerkbare Entwickelung von Gas findet dabei nicht statt. Die Flüssigkeit enthält dann kein Kreatin mehr, sie liefert beim Verdunsten weisse Krystalle und kohlensaures Kali.

Durch Säuren wird es in der Kälte nicht verändert, so dass es unverändert daraus wieder anschiesst. Kocht man es damit oder wird es in der Wärme damit verdunstet, so erhält man Krystalle, welche die Säure chemisch gebunden enthalten und welche sich leicht in Alkohol lösen. Hierbei wird ein neuer Körper gebildet, welcher die Eigenschaften einer Base besitzt und welchen Liebig

Kreatinin.

Kreatinin nennt. Diese Base wird auch erhalten, wenn man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas bei + 100° über krystallisirtes Kreatin leitet. Bei dieser Operation findet keine Gewichts-Veränderung statt, weil das Kreatin fast genau dieselbe Quantität Wasser verliert, als das sich bildende Kreatinin an Chlorwas-

serstoffsäure aufnimmt. Leitet man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas über Kreatin, welches bei + 100° getrocknet worden ist, so muss es 14,08 Procent an Gewicht zunehmen, was mit 14,46 Procent übereinstimmt, die es bei einem Versuche zunahm. Wendet man daher bei einem solchen quantitativen Versuche getrocknetes Kreatin an, so findet eine Gewichts-Veränderung statt. Aus der Chlorverbindung kann das Kreatinin am besten dadurch erhalten werden, dass man sie in ihrer Lösung mit Bleioxydhydrat kocht, wobei sich basisches Chlorblei abscheidet, während das Kreatinin in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Ist das Kreatinin mit Schwefelsäure verbunden, so wird die Säure am besten dadurch abgeschieden, dass man das Salz mit kohlensaurem Baryt kocht und den gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Nach dem Verdunsten der Lösung wird das Kreatinin in Krystallen erhalten, welche dem monoklinometrischen Krystallsystem angehören.

1000 Theile Wasser lösen 87 Theile Kreatinin bei + 16° auf. Von warmem Wasser wird es leichter aufgelöst. Die Lösung in Wasser macht geröthetes Lackmuspapier blau, und bewirkt auf Curcumapapier einen braunen Fleck. Es schmeckt kaustisch. Von siedendem Alkohol wird das Kreatinin in bedeutender Menge aufgelöst, aber bei + 16° lösen sich nur 9,8 Theile in 1000 Theilen Alkohol auf.

Setzt man eine Lösung von Kreatinin zu Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Silberchlorid oder Zinkchlorür, so schiessen aus dem Gemisch mit den Silbersalzen Nadeln an und aus dem mit dem Zinksalz runde warzenähnliche Körner, welche unter einem Mikroscope als concentrisch gruppirte Nadeln erscheinen. Mit Kupferoxydsalzen gibt sie schön blaue,

krystallisirbare Salze. Das Kreatinin treibt Ammoniak aus. Da es sich demnach in seinen chemischen Verhältnissen als ein mit einem organischen Körper gepaartes Ammoniak herausstellt, so folgt, dass sein wissenschaftlicher Name *Kreatinin-Ammoniak* werden muss. Seine Formel ist = $C^8H^7N^3O^2$ oder $C^8H^4N^2O^2 + NH^3$, indem die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C^8	42,54	42,48
H^7	6,38	6,19
N^3	37,20	37,17
O^2	13,88	14,16.

Die Bildung des Kreatinins durch Chlorwasserstoffsäure beruht demnach darauf, dass das krystallisirte Kreatin die Elemente von 4 Atomen Wasser verliert, während es beim Trocknen bei + 100° nur die Elemente von 2 Atomen Wasser abgibt.

Kreatinin-Chlorammonium, $C^8H^4N^2O^2 + NH^4Cl$, löst sich leicht in siedendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, farblosen Prismen an, welche von Wasser leicht aufgelöst werden. Durch Verdunsten wird es in breiten, durchsichtigen, sauer reagirenden Blättern erhalten. Es ist analysirt worden.

Kreatininammonium-Platinchlorid, $C^8H^4N^2O^2AmCl + PtCl^2$, schiesst in purpurrothen Prismen an, wenn die Lösung langsam verdunstet, aber in gelbrothen durchscheinenden Körnern, wenn die Verdunstung rasch stattfindet.

Schwefelsaures Kreatinin-Ammoniumoxyd, $C^8H^4N^2O^2$ $Am\dddot{S}$, bildet eine weisse Salzmasse, wenn die Lösung davon in Wasser verdunstet wird. Läst man diese Masse in heissem Alkohol auf, so scheidet sie sich beim Erkalten in durchsichtigen, concentrisch grup-

pirten Tafeln wieder ab. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Kreatin und Kreatinin im Harn.

Liebig hat ferner den Körper untersucht, welchen Heintz und Pettenkofer [1]), aber jeder für sich, in dem Harn von Menschen gefunden hatten, und von dem es bereits schon wahrscheinlich gemacht worden war, dass er Kreatin sey. Liebig gibt nun folgende als die zweckmässigste Methode an, um ihn aus dem Harn darzustellen: Der Harn wird mit Kalkmilch und Chlorcalcium vermischt, so lange sich noch phosphorsaure Kalkerde daraus niederschlägt, dann filtrirt und zum Auskrystallisiren der darin vorhandenen Salze verdunstet. Nach der Abscheidung derselben setzt man eine syrupdicke Lösung von Zinkchlorid hinzu, und nach einigen Tagen findet man die Zinkverbindung in gelben runden Körnern auskrystallisirt. Wird darauf diese Zinkverbindung mit Bleioxydhydrat gekocht, so scheiden sich Zink und Chlor als basische Chlorverbindung ab, während das Organische in der Lösung zurückbleibt, woraus es jedoch durch Verdunsten auskrystallisirt erhalten werden kann. Das dabei Auskrystallisirende besteht jedoch aus zwei verschiedenen Körpern, von denen einer in siedendem Alkohol leicht auflöslich, der andere aber schwer löslich ist. Der unlösliche Theil ist gleichwie das, was aus der Lösung in Alkohol zuerst anschiesst, Kreatin, während das Kreatinin in dem Alkohol aufgelöst bleibt. Liebig hat diese beiden aus dem Harn dargestellten Körper untersucht und gefunden, dass sie mit denen aus Fleisch völlig übereinstimmen.

Wiewohl der Harn von Menschen nicht viel von

1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 901.

diesen beiden Körpern enthält, so hält ihn Liebig doch für das bequemste Material, um sie daraus darzustellen, und er fügt hinzu, dass gefaulter Harn zwar kein Kreatin mehr enthalte, aber wohl Kreatinin. Ausserdem bemerkt Liebig, dass das Kreatin keine bestimmte Verbindung mit dem Chlorzink eingehe, indem, wenn man eine warme Lösung von Kreatin zu Zinkchlorür setze, reines Kreatin auskrystallisire.

Heintz[1]) hat ebenfalls hierhergehörige Theile des Harns von Menschen untersucht, aber er scheint nicht die Metamorphose des Kreatins im Kreatinin bemerkt zu haben, gleichwie auch nicht das Vorkommen dieser beiden Körper im Harn. Heintz ist durch Analyse dieses Kreatins zu derselben Formel gekommen, wie die von Liebig angegebene, und er hat ebenfalls gezeigt, dass das krystallisirte und lufttrockne Kreatin beim Erhitzen 2 Atome Wasser verliert. Aber als er die Verbindung mit Chlorzink untersuchte und dieselbe nach der Formel $C^8H^7N^3O^2 + ZnCl$ zusammengesetzt fand, so glaubte er für das Kreatin die Formel $C^8H^7N^3O^2$ annehmen zu müssen, so dass also durch das Chlorzink 2 Atome Wasser ausgetrieben würden.

Kocht man Kreatin mit der 10fachen Gewichtsmenge Barythydrat, so entwickelt sich, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt, Ammoniak. Fällt man dann, wenn die Entwickelung von Ammoniak beendigt ist, den überschüssigen Baryt durch einen Strom von Kohlensäuregas aus, so erhält man aus der abfiltrirten und bis zur Syrup-Consistenz verdunsteten Flüssigkeit, wenn man sie ruhig stehen lässt, ein Netzwerk von breiten, farblosen, durchsichtigen Blättern, die eine neue or-

---

1) Poggend. Ann. LXX, 466.

ganische Base sind, welche Liebig *Sarkosin*, von σαρξ, σαρκος, Fleisch, genannt hat.

Sarkosin.

Am reinsten wird das Sarkosin dadurch erhalten, dass man die Lösung mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade verdunstet. Wird dann Alkohol zugesetzt und damit durchgeschüttelt, so erstarrt das syrupdicke schwefelsaure Salz zu einem weissen krystallinischen Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt so lange gekocht wird, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirt, verdunstet und ruhig stehen gelassen, wo dann das Sarkosin in geraden rhombischen Prismen daraus anschiesst, welche an den Enden mit Zuspitzungsflächen versehen sind. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Bei + 100° verändern die Krystalle nicht ihr Ansehen, aber in höherer Temperatur schmelzen sie und sublimiren sich dann ohne Rückstand. Die Sublimation geschieht schon, aber langsam bei 100°. Das Sarkosin hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
C^6	40,73	40,90	40,45
N	15,84	15,90	15,73
H^7	7,90	7,82	7,86
O^4	35,53	35,38	35,96.

Die Formel dafür ist demnach $= C^6H^4O^4Ak$.

Die Lösung davon reagirt nicht auf Pflanzenfarben und sie hat einen süssen, scharfen etwas metallischen Geschmack. In verdünnten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Quecksilberchlorid

bewirkt sie keine Veränderung; wird aber ein Krystall von Sarkosin in eine kalte gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid gelegt, so löst er sich auf und bald nachher bildet sich eine Menge von feinen Nadeln, welche eine Doppelverbindung sind. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird tief dunkelblau gefärbt, wenn man Sarkosin darin auflöst, und nach dem Verdunsten schiessen aus der Lösung dunkelblau gefärbte dünne Blätter an, welche eine Doppelverbindung sind. Wird das Sarkosin mit Salzsäure verdunstet, so erhält man eine weisse Salzmasse, welche aus Alkohol in kleinen durchsichtigen Körnern und Nadeln angeschossen erhalten werden kann.

Sarkosinammonium-Platinchlorid, $C^6H^4O^4AmCl + PtCl^2 + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösungen von Sarkosin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt und dann freiwillig verdunsten lässt, wobei es in plattgedrückten Octaedern von honiggelber Farbe anschiesst. Durch Alkohol und Aether kann ein Ueberschuss an Platinchlorid daraus weggenommen werden. Das Krystallwasser geht schon im Wasserbade daraus weg.

Schwefelsaures Sarkosin-Ammoniumoxyd, $C^6H^4O^4 \dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}$, wird, wie schon oben angegeben worden ist, bereitet. Es löst sich in der 10 bis 12fachen Gewichtsmenge siedendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen, glänzenden Tafeln an. In kaltem Alkohol ist es schwer auflöslich, aber von Wasser wird es leicht aufgelöst, und es schiesst daraus in grossen federähnlichen Blättern an. Die Lösung desselben reagirt sauer. Bei $+ 100^0$ geht das eine Atom Krystallwasser daraus weg.

Als Liebig bemerkt hatte, dass 1 Atom Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2$ übrig bleibt, wenn man von 1 Atom krystallisirtem Kreatin 1 Atom Sarkosin $= C^6H^7NO^4$ abzieht, so untersuchte er, ob nicht Kohlensäure und Ammoniak secundäre Producte bei der Einwirkung von Baryt auf Kreatin in Sieden seien, gebildet nämlich in Folge einer Zerstörung des Harnstoffs, und ob nicht auch Harnstoff selbst dabei hervorgebracht werde. In der That fand er, dass wenn man die Operation bei dem Punkte unterbricht, wo die Entwickelung von Ammoniak am stärksten ist und kohlensaurer Baryt niedergeschlagen wird, die Flüssigkeit dann mit etwas Salpetersäure vermischt und verdunstet, eine krystallinische Masse erhalten wird, aus welcher Alkohol salpetersauren Harnstoff auszieht. — Im Übrigen fügt Liebig hinzu, dass Sarkosin dieselbe Anzahl von Atomen der Bestandtheile enthält, wie Lactamid und carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan, Dumas).

Sarkosin und Harnstoff sind jedoch nicht die einzigen Producte, welche bei der Einwirkung des Baryts auf Kreatin hervorgebracht werden. Setzt man Wasser zu dem Alkohol, woraus schwefelsaures Sarkosin-Ammoniumoxyd angeschossen ist, und wird die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt bis zur Syrupconsistenz verdunstet, so schiessen daraus lange, farblose Nadeln oder Blätter an, welche sauer reagiren, aber doch keine Säure sind, weil sie keinen Baryt bilden. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und in 30 Theile Aether. In Lösungen von Silbersalzen, Quecksilberchlorid, essigsaurem Bleioxyd und den Salzen von Kalk und Baryt geben sie keinen Niederschlag. Liebig frägt, ob sie carbaminsaures Aethyloxyd sein könnten? Er bekam davon

eine zu geringe Quantität, um damit eine genauere Prüfung auszuführen.

Verdunstet man die Mutterlauge des Wasserextrats von Fleisch, aus der das Kreatin angeschossen war, weiter und setzt man dann allmälig Alkohol bis zur anfangenden Trübung hinzu, so setzen sich in einigen Tagen gelbe oder weisse Krystalle daraus ab, welche nach dem Abfiltriren von der dicken Mutterlauge mit Alkohol rein gewaschen werden können. Diese Krystalle werden von mehreren Stoffen ausgemacht, unter denen sich auch Kreatin befindet; aber der grössere Theil derselben wird von dem Kalisalze oder Barytsalze einer neuen Säure ausgemacht, welche Liebig

Inosinsäure.

Inosinsäure genannt hat, von ἴς, ἰνός, Muskel. War von vorn herein nicht alle Phosphorsäure abgeschieden worden, so ist immer auch phosphorsaure Talkerde darin eingemengt. Die Krystalle werden dadurch gereinigt, dass man sie in heissem Wasser auflöst, die Lösung mit Chlorbarium versetzt, dann filtrirt und erkalten lässt, wobei inosinsaurer Baryt daraus anschiesst, den man nun noch durch Umkrystallisiren reinigt.

Die reine Säure wird auf die Weise erhalten, dass man das Barytsalz mit Schwefelsäure oder das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie reagirt stark sauer und schmeckt nach Fleischbrühe. Nach dem Verdunsten bildet sie einen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, welcher aber durch Alkohol in eine harte, feste Masse verwandelt wird, von der sich nur Spuren in dem Alkohol auflösen. Aus ihrer Lösung in Wasser wird sie durch Alkohol unkrystallisirt abgeschieden. Zufolge der Analyse des Barytsalzes ist die wasserfreie Inosinsäure nach der Formel $C^{10}N^{2}H^{6}O^{10}$ zusammengesetzt.

Inosinsaures Kali, $\dot{K}C^{10}\bar{N}^{2}\bar{H}^{6}O^{10} + 7\dot{\bar{H}}$, wird erhalten, wenn man das Barytsalz mit kohlensaurem Kali zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und schiesst daraus in langen, vierseitigen Prismen an. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst und selbst dadurch aus einer Lösung in Wasser niedergeschlagen. Das Krystallwasser geht daraus bei $+ 100^{0}$ weg.

Inosinsaures Natron krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

Inosinsaurer Baryt, $\dot{B}aC^{10}\bar{N}^{2}\bar{H}^{6}O^{10} + 7\dot{\bar{H}}$, bedarf 400 Theile Wasser von $+ 16^{0}$, um aufgelöst zu werden, aber in warmem Wasser ist er leichter auflöslich. Siedendes Wasser löst davon weniger auf als Wasser von $+ 70^{0}$. Kocht man dieses Salz mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, so scheint der ungelöste Theil eine Veränderung zu erleiden und seine Löslichkeit zu verlieren. Dieses Salz krystallisirt in langen, vierseitigen, perlmutterglänzenden Blättern. Bei $+ 100^{0}$ verliert es sein Krystallwasser, und das so getrocknete Salz wurde bei der Analyse folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	24,46	24,80	23,96
$\bar{N}^{2}$	11,37	11,37	11,18
$\bar{H}^{6}$	2,64	2,59	2,40
O^{10}	31,12	30,83	31,95
$\dot{B}a$	30,41	30,41	30,51.

Inosinsaures Kupferoxyd ist nach dem Trocknen ein hellblaues, unkrystallinisches Pulver, und so gut wie vollkommen unlöslich in Wasser. Es löst sich nicht in Essigsäure, aber leicht und mit blauer Farbe in Ammoniak.

Inosinsaures Silberoxyd bildet einen gelatinösen Niederschlag, wenn man ein lösliches Silbersalz mit freier Inosinsäure vermischt. Es ist etwas löslich in Wasser, aber weniger wenn dasselbe überflüssiges salpetersaures Silberoxyd enthält. Es schwärzt sich im Lichte nur unbedeutend.

Erhitzt man Inosinsäure mit etwas Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, so wird das Superoxyd weiss, und wird die Flüssigkeit dann von überschüssiger Schwefelsäure befreit, so setzt sie beim Verdunsten nadelförmige Krystalle ab. Vermischt man sie in concentrirtem Zustande mit Salpetersäure, so erhält man beim Verdunsten kleine, farblose, körnige Krystalle, welche jedoch nicht genauer untersucht wurden.

Liebig bemerkt, dass die Temperatur beim Verdunsten des Wasserextracts von Fleisch vielen Einfluss auf die Bildung der Inosinsäure dabei habe, indem er zuweilen keine Spur von inosinsaurem Baryt oder Kali erhalten hätte, ungeachtet die Verdunstungs-Temperatur nicht + 100° überstiegen, dass aber die Ausbeute aus den Fleisch derselben Thierart bedeutend gewesen wäre, wenn die Verdunstung bei + 50° bis + 60° geschehen sei. Gregory [1]) gibt an, dass er aus Hühnerfleisch eine bedeutende Quantität von inosinsauren Salzen erhalten habe, aber dagegen keine Spur aus dem Fleisch des Herzens vom Ochsen, der Tauben, Rochen und des Kabliaus, und er glaubt daher, dass diese Säure nur in dem Fleische gewisser Thiere enthalten sei.

Kreatinin im Fleisch.

Aus dem Wasserextract des Fleisches hat Liebig das Kreatinin auf folgende Weise dargestellt: die

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 106.

Flüssigkeit, woraus sich die inosinsauren Salze abgesetzt haben, wird mit ihrer 5fachen Volummenge Alkohol vermischt, wodurch sie sich in zwei Schichten theilt. Die eine schwerere Schicht beträgt den geringsten Theil, ist braun, syrupdick und liefert beim Abkühlen eine Krystallmasse, welche von Chlorkalium ausgemacht wird. Die obere leichtere Schicht wird mit ihrem gleichen Volum Aether vermischt, wodurch sie sich wiederum in zwei Schichten theilt. Die untere schwerere davon besteht hauptsächlich aus milchsaurem Kali, während die obere, Aether-haltige ausser etwas milchsauren Kali grösstentheils Kreatinin enthält, welches durch Verdunsten des Aethers in Krystallen erhalten wird. Will man nur das in dem Wasserextract vorhandene Kreatinin darstellen, so ist es am besten, dass man die nach der Abscheidung der inosinsauren Salze erhaltene Flüssigkeit mit Chlorzink versetzt, worauf dann Chlorzink-Kreatinin daraus anschiesst. Liebig hat durch Analyse bewiesen, dass das so erhaltene Kreatinin dieselbe Zusammensetzung hat, wie das, welches auf andere Weise bereitet wird.

Milchsäure im Fleisch.

Die Milchsäure wird aus der vorhin angeführten Alkohollösung auf die Weise dargestellt, dass man sie nach dem Verdunsten mit Schwefelsäure oder Oxalsäure versetzt und dann mit der 3 bis 4fachen Volummenge Alkohol vermischt, wobei sich schwefelsaures oder oxalsaures Kali niederschlägt. Darauf wird so lange Aether zugemischt, als dadurch noch ein Niederschlag erfolgt. Die Milchsäure bleibt dann in der Flüssigkeit aufgelöst, und wird durch wiederholte Behandlungen mit Alkohol und Aether gereinigt. Liebig hat die Milchsäure in jedem Fleisch (von Hühnern, Pferden, Füchsen, Hechten) gefunden, und er hat durch Analyse der Salze diese Milchsäure von

Kalkerde und Zinkoxyd gezeigt, dass sie mit gewöhnlicher Milchsäure übereinstimmt. Das krystallisirte Kalksalz fand er nach der Formel $\dot{Ca}\overline{L} + 4\dot{H}$ und das Zinkoxydsalz nach der Formel $\dot{Zn}\overline{L} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt, während nach Engelhardt und Maddrell (S. 256) das Kalksalz 5 und das Zinkoxydsalz 3 Atome Wasser enthält. Diese Abweichung schreibt Liebig dem Umstande zu, dass seine Salze während des Verdunstens in der Wärme auskrystallisirt worden waren, während Engelhardt und Maddrell ihre Salze durch Abkühlung erhalten hatten.

Tyrosin.

Den im Berzelius Jahresberichte XXVII, S. 638, angeführten, krystallisirenden Körper, welcher durch Erhitzen von Käse mit Kalihydrat erhalten wird, hat Liebig jetzt Tyrosin genannt, von τυρος, Käse.

Bebrüten des Ei's.

Baudrimont und Martin Saint-Agne haben gemeinschaftlich eine Abhandlung publicirt, worin sie die Resultate einiger von ihnen angestellter Versuche zur Erforschung gewisser chemischer Erscheinungen beim Bebrüten des Ei's mittheilen. Die Versuche geschahen mit Eiern von Hühnern und von Batracien.

In Betreff der Hühnereier haben sie die ältere Angabe bestätigt gefunden, nach welcher bekanntlich das Ausbrüten am besten bei + 40° vor sich geht. Das Ausbrüten geschieht auch bei + 38°, aber langsamer, und in einer noch niedrigeren Temperatur lässt es sich nicht ausführen. Bei einer Temperatur über + 40° geht es dagegen rascher vor sich, aber die Temperatur darf nicht + 42° überschreiten, weil sich dabei, wiewohl langsam das Albumin coagulirt. Eben so muss das Ausbrüten der Eier in einer At-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 195.

mosphäre geschehen, welche bis zu einem gewissen Grade feucht ist, indem sowohl eine völlig trockne als auch eine mit Wasser vollkommen gesättigte Luft das Küken tödtet, im ersteren Falle dadurch, dass das Ei zu rasch austrocknet, und in dem letzten Falle dadurch, dass das Wasser, welches von dem Ei während des Bebrütens abgegeben wird, nicht abdunsten kann.

Als Resultat ihrer Versuche mit Hühnereiern mag die folgende vergleichende Tabelle angeführt werden, welche über das Verhalten der Eier Rechenschaft gibt, welche nicht dem Brüten unterworfen wurden, und solcher, welche 18 Tage lang dem Brüten ausgesetzt wurden.

		Eier, welche nicht dem Brüten unterworfen wurden.	Eier, welche 18 Tage lang dem Brüten ausgesetzt wurden.	
			Specielle Angaben in Procenten vom Gewicht der Eier.	Summe in Procenten v. Gewicht der Eier.
Verlust während des Brütens	Wasser		12,3130	13,6705
	Kohlenstoff (als C̈ weggehend)		0,5580	
	Stickstoff		0,7128	
	Schwefelwasserstoff?		0,0867	
Verlust während des Trocknens an Wasser u. flüchtigen Stoffen		68,4740	58,4302	58,4302.
Brennbare Stoffe	Fette Stoffe	9,1032	7,5741	23,8939
	Stickstoffhaltige u. andere Stoffe	16,3198	14,3038	
Aufgenommener Sauerstoff		—	1,8936	
Sauerstoff der Schwefelsäure im Ei		—	0,1224	
Mineralische Stoffe	Kohlensaurer Kalk	4,8300	4,8300	5,8990
	Phosphorsaurer Kalk	1,0690	1,0690	
	Schwefelsäure	0,2040	Spuren	
	Andere Salze	Spuren	Spuren	
	Kieselsäure	Spuren	Spuren	

Die Eier der Natter geben ebenfalls beim Bebrüten Kohlensäure und Stickstoff, während sie Sauer-

stoff aus der atmosphärischen Luft aufnehmen. Auch geben die Eier der Eidexe und der Gartenschnecke Kohlensäure beim Bebrüten.

In Betreff des Frosches haben sie weitläufige Untersuchungen angestellt, sowohl mit dem Froschleich als auch mit der Froschbrut und fertig gebildeten Fröschen. Dabei bestimmten sie quantitativ die verschiedenen flüchtigen und festen Bestandtheile während der verschiedenen Entwickelungsstadien, sowie auch die in verschiedenen Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile der festen brennbaren und feuerbeständigen Stoffe.

Eigelb. In Bezug auf einige Bemerkungen, welche Sacc wieder die Untersuchungen des Eigelbs von Gobley gemacht hatte, wobei jener behauptete, dass die von Gobley [1]) angegebenen Bestandtheile: Oelsäure, Margarinsäure, Glycerinphosphorsäure und Milchsäure durch den oxydirenden Einfluss der Luft während der chemischen Processe entstanden seien, hat nun Gobley [2]) seine Versuche mit Eigelb wiederholt und gefunden, dass die angeführten Bestandtheile selbst in einem solchen Eigelb enthalten sind, welches nicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist. Dagegen fand jetzt Gobley seine frühere Vermuthung nicht bestätigt, nach welcher die erwähnten Säuren im Eigelb in Gestalt von Ammoniumoxydsalzen vorhanden sein sollten, sondern er vermuthet nun, dass sie an phosphorsauren Kalk gebunden und für diesen das Lösungsmittel seien.

Lässt man die ölartige Flüssigkeit, welche erhalten wird, wenn man den klebrigen Theil (Matiere

---

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 912.

2) Journ. de Pharm. et de Chem. XI, 409. XII, 5.

visqueuse) mit Alkohol und einer Säure zersetzt, ruhig stehen, so scheidet sich daraus ein weicher weisser Körper ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol dieselben Eigenschaften besitzt, wie die von Fremy entdeckte Cerebrinsänre. . . . . . .

Fremy's Oleophosphorsäure scheint in der Hanptsache mit dem von der Cerebrinsäure befreiten Phosphor-haltigen Theil des klebrigen Körpers identisch zu sein, und sie wird, wiewohl etwas schwieriger, unter dem Einflusse von Alkalien and von Mineralsäuren in Oelsäure, Margarinsäure und Glycerinphosphorsäure zersetzt.

Zucker im Eiweiss.

Für die von Winckler gemachte Angabe, dass Milchzucker in der Bebrütung unterworfenen Hühnereiern enthalten sei, hat Budge [1]) die Gegenwart von Zucker dadurch weiter zu beweisen gesucht, dass er nach Trommer's Methode den Theil des Eiweisses, welcher beim Behandeln desselben mit Alkohol ungelöst zurückbleibt, mit kaustischem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd darauf prüfte. Es dürfte aber doch noch erforderlich sein, den Zucker in grösserer Menge daraus darzustellen und ihn dann auf seine Natur genauer zu untersuchen.

Krankheits-Producte.
Harnstein eines Ochsens.

Laissaigne [2]) hat einen Harnstein von einem Ochsen untersucht und ihn in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus

Kohlensaurem Kalk	87,8
Kohlensaurer Talkerde	1,5
Basischer phosphorsaurer Kalkerde	Spur
Schleim, Wasser und urinösen Stoffen	10,7

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV, 127.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 382.

Harnstein von Menschen.

Bley [1]) hat einige Harnsteine von Menschen analysirt. Sie bestanden nicht aus Schichten, sondern bildeten eine poröse Masse, und waren in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Eiweiss	7,500
Fett	5,000
Oxalsaurem Kalk mit Spuren von eingetrocknetem Schleim . .	12,500
Kohlensaurem Kalk	35,520
Phosphorsaurem Kalk	22,211
Phosphorsaurer Talkerde . . .	12,269
Verlust und Feuchtigkeit . . .	5,000.

Diabetes.

Fonberg [2]) hat gefunden, dass sich zuweilen Buttersäure bildet, wenn man diabetischen Harn freiwillig gähren lässt, unter Entwickelung von Kohlensäure. Die Buttersäure vereinigt sich dabei mit dem Ammoniak, welches durch die Zersetzung des Harnstoffs hervorgebracht wird. In einem solchen Harn zeigten sich stets Harnstoff und Harnsäure.

Als Fonberg die Flüssigkeit untersuchte, welche von einem Diabetes-Patienten ausgebrochen war, so konnte er darin nicht mehr Zucker entdecken, als in dem Brode enthalten war, welches der Patient gegessen hatte. Dagegen glückte es ihm, das Vorkommen des Zuckers in dem Blute darzulegen.

Fettgehalt der Lungen.

Guillot [3]) hat einige Versuche angestellt, um die Quantität von dem Fett oder richtiger von dem durch Aether ausziehbaren Stoffen in gesunden und in kranken Lungen zu bestimmen. Es zeigte sich dabei, dass die Quantität des Fetts zwar sehr variiren kann,

1) Archiv der Pharm. XLXIX, 257.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 360.
3) Compt. rend. XXV, 77.

dass sie aber doch in der Frucht im 8 und 9 Monate grösser ist, wie gleich nach der Geburt. Bei der Frucht stieg sie von 10 bis zu 18 Procent vom Gewicht der getrockneten Lunge, während sie dagegen einen Tag nach der Geburt nicht mehr als 6 Procent betrug.

In allen den Brust-Krankheiten, worin die Respirations-Functionen auf irgend eine Weise gestört sind, vermehrt sich auch der Gehalt an Fett in der Lunge. Bei gesunden Personen beträgt dieser Gehalt gewöhnlich nicht mehr als 10 Procent von Gewicht der trocknen Lunge, während er bei solchen Krankheiten zuweilen auf 15 Procent steigen kann.

Vivianit-Bildung im thierischen Organismus.

Schlossberger [1]) hat einen Fall beschrieben, wo sich in dem Magen eines Strausses an einigen Nägeln, welche dieser Vogel verschluckt hatte, phosphorsaures Eisen (Vivianit) gebildet hatte. Die Nägel waren grösstentheils mit einem ranzig riechenden, ziemlich festen und pflasterähnlichen Körper umgeben, welcher aus zusammengelaufenem und erhärtetem Blut und einer bedeutenden Menge von Fett bestand. Auf dem frischen Bruche zeigte der organische Körper hier und da, und um so mehr je näher den Nägeln, einen hellen weissen Anflug, der sich bei längerer Aufbewahrung in der Luft blau färbte. Bei der Analyse fanden sich darin 25 Procent Wasser und 50 Procent Eisenoxyd. Die Phosphorsäure wurde nicht quantitativ bestimmt. Schlossberger glaubt daher, dass die blauen Absätze, welche man häufig im thierischen Organismus beobachtet hat, von gebildeten Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Eisens hergerührt hätten.

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXII, 382.

Cochenille. Carminsäure.

Warren de la Rue [1]) hat die Cochenille einer genaueren Prüfung unterworfen. Er bereitet den reinen Farbstoff, die *Carminsäure* auf die Weise, dass er die Cochenille mit Wasser auszieht, und den geklärten Auszug mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Essigsäure sauer gemacht worden ist, ausfällt. Der dadurch gebildete purpurrothe Niederschlag wird gewaschen, dann in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung des Farbstoffs noch ein Mal mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene und filtrirte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einer noch nicht gereinigten Portion carminsauren Bleioxyds digerirt, wodurch ein Stickstoff-haltiger Körper abgeschieden wird, mit dem die Carminsäure noch verunreinigt ist, wofür sich dann eine demselben entsprechende Quantität Carminsäure aus dem Bleisalze in dem Alkohol auflöst, und die nun wieder filtrirte Flüssigkeit mit Aether vermischt, der noch mehr von dem Stickstoff-haltigen Körper abscheidet. Wird sie nun filtrirt und verdunstet, so erhält man als Rückstand reine Carminsäure, welche jedoch dann noch eine Zeitlang bis zu + 121° erhitzt erhalten werden muss, um sie vollkommen von anhängender Essigsäure zu befreien.

Die auf diese Weise bereitete Carminsäure ist eine purpurrothe, leicht pulverisirbare Masse, die bei diesem Zerreiben ein schön rothes Pulver gibt. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber schwer löslich in Aether, und sie wird durch diesen

6) Philos. Mag. XXXI, 471.

nicht aus ihrer Lösung in Alkohol gefällt. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie unzersetzt aufgelöst. Durch Chlor, Jod, Brom und durch selbst verdünnte Salpetersäure wird sie zersetzt. Sie kann bis zu + 136° erhitzt werden, ohne dass sie sich verändert; aber in höherer Temperatur liefert sie unter Entwickelung rother Dämpfe eine saure Flüssigkeit. Ihre Lösung in Wasser reagirt schwach sauer, aber sie absorbirt keinen Sauerstoff aus der Luft. Durch Alkalien nimmt ihre Lösung in Wasser eine stärkere Purpurfarbe an, aber die Lösung derselben in Alkohol bildet damit purpurfarbige Niederschläge. Mit alkalischen Erden bildet ihre Lösung in Wasser purpurfarbige Fällungen. Schwefelsaure Thonerde bildet erst nach einem Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Essigsaure Salze von Bleioxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd geben ebenfalls purpurrothe Niederschläge, wovon sich der von dem Silbersalz leicht zersetzt und metallisches Silber abscheidet. Salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd bilden gleichfalls rothe Fällungen. Zinnchlorid und Zinnchlorür fällen nicht, aber sie färben die Flüssigkeit tief roth. Die Carminsäure ist nach der Formel $C^{28} H^{14} O^{16}$ zusammengesetzt, indem er darin fand

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	54,17	54,10	54,19
H^{14}	4,58	4,66	4,52
O^{16}	41,25	41,24	41,29

Die Carminsäure enthält keinen Stickstoff, und mit Ausnahme des Kupferoxydsalzes glückte es nicht, noch andere constante Verbindungen derselben mit Basen hervorzubringen.

Dieses *Kupferoxydsalz* bildet sich, wenn man die

Lösung der Carminsäure mit weniger essigsaurem Kupferoxydsalz vermischt, als zur völligen Ausfällung erforderlich ist. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen eine bronzefarbige Masse, welche nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	47,62	—	48,05
H^{14}	4,12	—	4,01
O^{16}	—	—	36,61
Ču	11,27	11,78	11,33

Danach will es scheinen, dass entweder die Säure nach dem Trocknen kein chemisch gebundenes Wasser enthält, oder dass das Salz nach dem Trocknen bei + 100 noch Wasser zurückhält.

Nitrococcus-säure.

Nitrococcussäure. Warren de la Rue behandelte 1½ Pfund nicht völlig gereinigter Carminsäure mit 10 Pfund Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht in gelinder Wärme. Dabei entwickelte sich viele salpetrige Säure, und wurde die Flüssigkeit dann 2 Stunden lang in Sieden erhalten und darauf erkalten gelassen, so bildete sich eine krystallinische Masse, welche aus Oxalsäure und einer neuen Säure, der Nitrococcussäure, bestand.

Vermischt man die Lösung der krystallisirten Masse in siedendem Wasser so lange mit salpetersaurem Bleioxyd, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, so wird oxalsaures Bleioxyd ausgefällt, und die davon abfiltrirte gelbe Lösung setzt, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt worden ist, noch etwas oxalsaures Bleioxyd ab, aber darauf nach noch weiterem Verdunsten eine reichliche Menge von gelben rhombisch-prismatischen Krystallen, welche kein Blei ent-

halten, und welche dann noch durch Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

Diese Krystalle sind die Nitrococcussäure. Sie lösen sich zwar in kaltem Wasser auf, aber leichter in warmem. Von Alkohol werden sie ebenfalls, aber noch leichter von Aether aufgelöst. Alle diese Lösungen färben die Haut gelb. Die Säure löst Eisen und Zink auf, und sie nimmt dabei eine dunkle Farbe an. Durch Schwefelammonium wird sie zersetzt, indem sich unter Abscheidung von Schwefel eine neue Säure bildet, welche jedoch noch nicht untersucht worden ist. Alle Salze der Nitrococcussäure sind in Wasser löslich, und die meisten auch in Alkohol. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mit gewaltsamer Detonation. Die bei + 100° getrocknete Säure wurde nach der Formel $C^{16}H^{5}N^{3}O^{16} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Gefunden							Berechnet
C^{16}	33,67	33,60	33,95	34,11	33,72	33,82	33,44	33,45
H^{5}	1,98	1,98	1,82	1,87	1,93	1,87	1,89	1,74
N^{3}	15,09	14,92	14,97	—	—	—	—	14,63
O^{18}	—	—	—	—	—	—	—	50,18

Die Zusammensetzung der krystallisirten Säure ist $= C^{16}H^{3}N^{3}O^{16} + 4\dot{H}$, aber durch Trocknen bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg. Nach einer theoretischen Berechnung müsste die krystallisirte Säure dadurch 5,9 Procent von Gewicht verlieren. Als Mittel von 4 Versuchen wurde der Verlust = 5,96 Procent gefunden.

Nitrococcussaures Kali, $2\dot{K} + C^{16}H^{5}N^{3}O^{16}$, wie es nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man eine Lösung der Säure in Aether mit einer Lösung von

Kali in Alkohol vermischt. Es bildet dann einen blassgelben Niederschlag, der mit Aether gewaschen, getrocknet und in möglichst wenigem Wasser aufgelöst wird. Vermischt man nun diese Lösung mit der 5fachen Volummenge Alkohol, so setzt sich das Salz allmälig in ausgebildeten Krystallen daraus ab. Dieses Salz ist auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kali analysirt worden. Ein Salz, worin die Säure mit 1 Atom Kali verbunden ist, konnte nicht dargestellt werden.

Nitrococcussaures Ammoniumoxyd, $2\dot{N}H^4 + C^{16}H^3N^3O^{16} + \dot{H}$, wie es nach dem Trocknen im luftleeren Raume zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man trocknes Ammoniakgas in die Lösung der trocknen Säure in Aether bis zu einem Ueberschuss einleitet, worauf es sich allmälig in Gestalt einer grossen Anzahl von Krystallen daraus absetzt. Dieses Salz ist flüchtig und lässt sich sublimiren, wobei es aber, wie der Verfasser vermuthet, zersetzt wird. Es wurde auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Ammoniak analysirt.

Nitrococcussaure Baryterde ist, bei + 100° getrocknet, $= 2\dot{B}a + C^{16}H^3N^3O^{16} + 2\dot{H}$, und wird am besten dadurch erhalten, dass man die Lösungen von der Säure und von Baryt in Wasser vermischt, den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet, wobei sich das Salz in Krystallen absetzt. Es ist unlöslich in Alkohol. Bei der Analyse wurde es in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	21,96	21,08
H^{5}	1,38	1,14
N^{3}	—	—
O^{18}	—	32,71
$\dot{B}a^{2}$	35,06	34,81.

Nitrococcussaures Silberoxyd ist nach dem Trocknen bei + 100° = $2\dot{A}g + C^{16}H^{3}N^{3}O^{16}$. Es kann nicht dadurch bereitet werden, dass man eine Lösung der Säure mit Silberoxyd kocht, indem sich dabei das Salz unter Entwickelung von Kohlensäuregas so zersetzt, dass wenn man aus der Flüssigkeit das Silber durch Chlorwasserstoffsäure abscheidet und sie dann nach dem Filtriren verdunstet, eine ganz andere Säure erhalten wird, welche in langen Nadeln anschiesst, sich wenig in Wasser auflöst, aber von Alkohol und Aether aufgelöst wird. Das nitrococcussaure Silberoxyd wird jedoch erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in Wasser kalt mit kohlensaurem Silberoxyd behandelt, und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei es in langen, voluminösen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Das Salz ist auch in Alkohol löslich, und es explodirt etwas über + 200° sehr gewaltsam.

Nitrococcussaures Kupferoxyd wird erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in der Säure auflöst und die Lösung verdunstet, wobei es in blassgrünen Nadeln anschiesst. Es ist analysirt worden.

Warren de la Rue glaubt, dass der Stickstoff in dieser Säure in Gestalt von $\ddot{\ddot{N}}$ enthalten sei, und er betrachtet die bei + 100 getrocknete Säure nach den Substitutions-Ansichten nach der Formel $C^{16}\left\{\begin{matrix}H^{3}\\ 3\ddot{\ddot{N}}\end{matrix}\right\}O^{4}$

$+ 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Seiner Ansicht nach ist diese Säure ein Substitutions-Product von einer Stickstoff-freien Säure, wofür er die Formel $C^{16}H^{6}O^{4} + 2\dot{H}$ berechnet. Diese Säure ist wiederum wasserhaltige Dragonsäure, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sie 2 Atome Basis sättigt, während die Dragonsäure nur 1 Atom Base neutralisirt. Diese Ansicht von der Zusammensetzung stimmt nicht mit den Principien überein, welche mit Paarungs-Verhältnissen verglichen werden könnten. Da es jedoch aus den detonirenden Eigenschaften dieser Säure zu folgen scheint, dass sie eine gepaarte Salpetersäure ist, so folgt auch, dass ihre rationelle Formel eine ganz andere werden muss, wie die vorhin angeführte. Inzwischen zeigt sich dabei in so fern eine Schwierigkeit, als die angestellten Versuche noch keine Vermuthung zulassen, ob aller Stickstoff oder ob nur 1 oder 2 Aequivalente davon zu Salpetersäure oxydirt darin vorkommen. Dass aber wenigstens 2 Atome Salpetersäure darin enthalten sind, scheint aus der Eigenschaft der gepaarten Säure zu folgen, dass sie 2 Atome Basis sättigt, wiewohl sie doch auch eben so gut 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Oxalsäure, als 2 Atome Salpetersäure, enthalten kann. Dass dieses hier der Fall ist, und dass die wasserfreie Nitrococcussäure entweder als $\dddot{\ddot{N}} + \dddot{C} + C^{14}H^{3}N^{2}O^{8}$ oder als eine andere analoge Paarungs-Combination betrachtet werden muss, scheint mir natürlich zu sein. Aber die Versuche lassen nur erst Vermuthungen zu, und sie rechtfertigen noch keine Betrachtungen, wie der Paarling in der Säure wirklich beschaffen ist.

Wird die Flüssigkeit, woraus die Carminsäure durch das Bleioxyd ausgefällt und woraus dann durch Schwe-

felwasserstoff das überschüssige Blei abgeschieden worden ist, bis zur Syrup-Consistenz verdunstet, so setzt sich eine kreideähnliche Masse daraus ab, die sich nach dem Abfiltriren als ein krystallinischer Körper herausstellte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach weiterer Concentration noch mehr davon, und der Rest trocknet zu einer weichen klaren Masse ein, welche sich einem Theil nach in Alkohol und anderen Theils in Wasser auflöst. 3 Pfund Cochenille geben 5 Unzen von dieser weichen Masse, die im Uebrigen nicht weiter untersucht wurde.

Der hierbei erhaltene krystallinische Körper wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann dadurch gereinigt, dass man ihn in siedendem Wasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Zuletzt wird die siedend heisse Lösung in Wasser einige Minuten lang mit Thierkohle behandelt, worauf er aus der filtrirten Flüssigkeit in seideglänzenden Krystallen anschiesst. Die Cochenille enthält davon nur 0,4 Procent. Er ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Chlorwasserstoffsäure löst diesen Körper auf, aber beim Verdunsten geht die Säure wieder weg, während dieser Körper in grossen Krystallen daraus anschiesst. Salpetersäure löst ihn mit schwacher Gas-Entwickelung auf und beim Verdunsten der Lösung werden lange Krystalle erhalten, welche eine neue Säure zu sein scheinen. Die damit ausgeführte Analyse ergab Resultate, wonach die Zusammensetzung derselben durch die Formel $C^{18}H^{11}NO^{6}$ ausgedrückt werden kann, nämlich:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	59,36	59,62	59,25	59,668
H^{11}	6,41	6,18	6,29	6,077
N	7,62	7,71	—	7,735
O^{6}	—	—	—	26,520.

Schwefel ist nicht darin enthalten, und Warren de la Rue glaubt, dass es derselbe Körper sei, welchen Liebig[1]) durch Behandeln des Caseins mit Kalihydrat in der Wärme erhalten hat, und welcher jetzt (S. 530) *Tyrosin* genannt worden ist.

Federn der Vögel.

Gorup-Besanez[2]) hat die Federn der Vögel auf den Gehalt an Kieselsäure untersucht, und er hat ihn sehr bedeutend gefunden. Ausserdem gibt er an, dass die Asche davon Eisenoxyd, phosphorsauren Kalk und basisches phosphorsaures Natron enthält, dass aber weder schwefelsaure Salze noch Chlorverbindungen darin vorkommen.

Gerben der Häute.

Bekanntlich besteht beim Gerben der Häute nach dem allgemein gebräuchlichen Verfahren darin hauptsächlich ein Uebelstand, dass die Operation sehr lange Zeit erfordert. Dieser Uebelstand hat nach Turnbull[3]) darin seinen Grund, dass die Häute einen Gehalt an Kalkerde bekommen, wenn sie damit zum Entfernen der Haare behandelt werden. Dieser Kalk kann nach ihm am besten daraus auf die Weise entfernt werden, dass man die mit Kalk enthaarten Häute in eine concentrirte Lösung von Zucker taucht, worin sich der Kalk auflöst. Darauf werden sie gewaschen und mit Gerberlauge behandelt, welche in Folge von Endosmose aufgenommen wird, bei Abschluss der Luft, damit die Gerbsäure nicht in die auf die Haut und den gebildeten Leim schädlich einwirkende Gallussäure übergehe. Abgesehen von den dadurch verminderten Kosten, dass nun eine geringere Menge von Eichenrinde erforderlich wird, können nach Turn-

1) Berzelius' Jahresb. 1848, S. 638.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LXI, 46.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 74.

bull auf diese Weise die Häute in $\frac{1}{5}$ der Zeit gegerbt werden, welche sonst dazu erforderlich ist, und wird ausserdem $\frac{1}{5}$ mehr Leder gewonnen, als es ohne diese Verbesserung der Fall ist.

Producte der Fäulniss des Caseins.

Iljenko[1]) hat die Producte der Fäulniss des thierischen Caseins untersucht. Das Casein dazu wurde auf folgende Weise dargestellt: Gewöhnlicher Käse wurde kalt in kohlensaurem Natron aufgelöst, der dabei zurückbleibende Rahm abgeschieden, der Käsestoff durch Schwefelsäure ausgefällt, und dieser zuletzt mit Alkohol und Aether gewaschen. Darauf wurde er mit Wasser angerührt und in der Sommerwärme längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt. Dabei entwickelten sich kohlensaures Ammoniumoxyd und Schwefelammonium. Die Flüssigkeit reagirte dann alkalisch. Sie wurde abgegossen, das Ungelöste mit Wasser wieder angerührt, von Neuem abgegossen, und diese Behandlung mehrere Monate lang wiederholt. Die Wasserlösungen wurden zusammengegossen und durch Filtriren von unaufgelösten Theilen befreit.

Um in der Lösung die *flüchtigen Theile* zu erforschen, wurde sie mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich Casein abschied, und destillirt. Das Destillat war sauer; es wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und in einer Retorte mit Vorlage destillirt, wobei ein Oel überging, welches mit Aether aus dem Wasser ausgezogen werden konnte, welches sich aber beim Verdunsten des Aethers in der Luft auf die Weise veränderte, dass es Sauerstoff aufnahm und dann saure Eigenschaften zeigte. Dieses Oel wurde wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht.

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 264.

Die Natronsalze, welche nach dem Abfiltriren des Oels in der Retorte zurückgeblieben waren, wurden mit Weinsäure destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Baryt behandelt. Auf diese Weise wurde eine Lösung von buttersaurem und valeriansaurem Baryt erhalten, die durch ihre ungleich Löslichkeit von einander getrennt werden konnten, indem der buttersaure Baryt weit leichter löslich ist, als der valeriansaure Baryt. Die Barytsalze beider Säuren wurden analysirt und dadurch ihre Natur bestimmt.

Eine andere Portion der Wasserlösung des gefaulten Caseins wurde für sich verdunstet, um die Natur der darin vorhandenen *festen* Bestandtheile zu studiren. Alkohol zog aus dem Rückstande einen Körper aus, dessen Quantität unbedeutend war, und welcher daraus in blättrigen Krystallen anschoss, welche zufolge einer damit ausgeführten Bestimmung des Gehalts an Stickstoff von Leucin ausgemacht zu werden scheinen.

Der nach dem Ausziehen des Leucins gebliebene Rückstand war in Wasser auflöslich und aus dieser Lösung durch Galläpfelinfusion fällbar; der Niederschlag löste sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Schwefelsaures Eisenoxyd, Chlorcalcium, Chlorbarium und Platinchlorid bewirkten ebenfalls darin Fällungen. Säuren schlugen daraus einen weissen Körper nieder. Der Niederschlag mit Essigsäure wurde nach dem Trocknen bei + 100° analysirt, und Iljenko glaubt nach den erhaltenen Resultaten, dass dieser Körper lösliches Casein sei.

Iljenko glaubt endlich, gleichwie Mulder, dass Braconnots' Aposepidin nichts anderes als unreines Leucin sei.

Zersetzungs-Producte von Casein u. s. w.

Guckelberger[1]) hat einige schöne Versuche angestellt um zu erfahren, ob sich flüchtige Zersetzungs-Producte bilden, wenn man Albumin, Fibrin, Casein und Leim in der Wärme mit wasserhaltiger Schwefelsäure und Braunstein oder Chromsäure behandelt. Er behandelte 1 Theil trocknes Casein mit 3 Theilen Braunstein, 4½ Theil englischer Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser. Die Auflösung des Caseins muss in der mit dem Wasser verdünnten Schwefelsäure bei + 30° bis + 40° geschehen, und die Lösung 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen werden, bevor die Destillation damit ausgeführt wird.

Im Anfange der Destillation hat das Uebergehende einen eigenthümlichen scharfen, zum Husten und zu Thränen reizenden Geruch, der aber nachher milder wird, und zuletzt riecht das Destillat nach Blausäure und Bittermandelöl. Es reagirt stark sauer. Mit einer Lösung von Eisenoxydul konnte jedoch keine Reaction auf Blausäure hervorgerufen werden. Das Destillat wurde mit Kreide geschüttelt, um die Säure darin zu binden, und dann destillirt, wobei die nicht sauren Producte abdestillirten. Das nicht saure Destillat wurde durch Rectification concentrirt, wobei zuletzt eine milchige Flüssigkeit überging, auf welcher ein gelbes Oel schwamm, welches den scharfen Geruch des Destillats im hohen Grade besass. Die milchige Flüssigkeit klärte sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung von einigen Tropfen eines schweren Oels, welches sich in der Luft in eine weisse Krystallmasse verwandelte.

Nachdem eine hinreichende Menge von dem gelben Oel erhalten worden war, wurde es bei unglei-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 39.

chen Temperaturen einer fractionirten Destillation unterworfen, zunächst im Wasserbade, wobei, damit das weniger flüchtige immer wieder in das Destillationsgefäss zurückfliessen konnte, ein in einen sehr stumpfen Winkel gebogenes Ableitungsrohr angewandt wurde, und darauf, als in der Temperatur des siedenden Wassers nichts mehr abdestillirte, wurde ein mehr gebogenes Rohr angewandt, um das nun Ueberdestillirende abzuleiten.

A. a. Was bei + 40° überdestillirte, besass nach der Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification alle Eigenschaften von *Essigsäure-Aldehyd*, dessen Natur auch durch Analyse seiner Ammoniak-Verbindung bestätigt wurde.

Aldehyd der Metaceton-säure.

A. b. Was darauf zwischen + 65° bis + 70° überdestillirte, bestand grösstentheils aus einem anderen Körper, welcher schwierig rein und nicht leicht so dargestellt werden konnte, dass er einen constanten Siedepunkt hatte. Es wurde einer neuen Rectification unterworfen. Der Theil, welcher dabei zuerst überging, wurde untersucht. Er war eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei + 15° ein specif. Gewicht von 0,79 hatte. Sie war in Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen auflöslich, reagirte neutral, oxydirte sich aber langsam in der Luft, und rasch in Berührung mit Platinschwarz. Kalilauge wirkte nicht verändernd darauf ein, und beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd wurde kein Silber reducirt. Bei der Analyse wurde sie in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Ueberdestillirt zwischen 55—60°		Ueberdestillirt zwischen 60—70°		Berechnet
C^6	61,96	61,84	62,03	62,33	62,06
H^{12}	10,42	10,37	10,48	10,79	10,34
O^2	27,62	27,79	27,29	26,88	27,60

Vergleicht man das durch Versuche gefundene specif. Gewicht des Gases dieser Verbindung = 2,169 mit dem nach der Formel berechneten unter der Voraussetzung, dass die Condensation auf $\frac{1}{4}$ stattgefunden hat, wodurch es 2,0105 erhalten wird, so folgt, dass die Formel dieser Verbindung = $C^6H^{12}O^2$ ist, und daraus scheint dann wiederum zu folgen, dass dieser Körper der *Aldehyd der Metacetonsäure* ist, wiewohl die Eigenschaften eines Aldehyds davon noch nicht völlig constatirt worden sind.

Aldehyd der Buttersäure.

A. c. Der Theil des ursprünglichen gelben Oels, welcher zuerst davon abdestillirte, als das Wasser in dem Bade siedete, ist dem grösseren Theil nach ein dritter Körper, welcher in Wasser unlöslich ist, und welcher durch Behandeln mit Wasser gereinigt folgende Eigenschaften besitzt. Er siedet zwischen + 68° und 73°, riecht ätherartig, schmeckt stechend und brennend, und hat 0,8 specif. Gewicht bei + 15°. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst. Er ist neutral, oxydirt sich aber leicht in der Luft. Durch kaustisches Kali wird er braun gefärbt und in der Wärme in eine braune Masse verwandelt. Mit wasserhaltigem kaustischem Ammoniak bildete er eine weisse krystallinische Verbindung, welche schwer löslich ist, besonders in Ammoniak-haltigem Wasser, und welche aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber reducirt. Durch Schwefelsäure wird er blutroth, aber beim Erwärmen damit scheidet sich keine Kohle ab. Zufolge seiner Zusammensetzung und sei-

nes Verhaltens gegen Ammoniak scheint seine Formel = $C^8H^8O^2$ zu sein, indem darin gefunden wurden:

	Gefunden		Berechnet
C^8	66,14	66,40	66,66
H^8	11,22	11,22	11,11
O^2	22,67	22,42	22,23

Guckelberger nennt ihn *Buttersäure-Aldehyd*, weil er zu Buttersäure in demselben Verhältnisse steht, wie das zuerst entdeckte gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure. Wird eine Portion von diesem Buttersäure-Aldehyd mit ein wenig Wasser zusammen gebracht und dann unter einer Glocke der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wird er bald sauer; und wird die gebildete Säure allmälig mit Natron gesättigt und die Flüssigkeit dann mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bekommt man einen käsigen Niederschlag, der sich bei einer Untersuchung als buttersaures Silberoxyd herausstellte. Wurde eine Portion von diesem Aldehyd mit Wasser und Silberoxyd gekocht, das dabei reducirte Silber abfiltrirt, das aufgelöste Silber dann durch Baryt niedergeschlagen und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, so schoss beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein Salz in concentrisch gruppirten Prismen an, welches sich nach dem darin bestimmten Gehalt an Baryt als buttersaure Baryterde herausstellte.

Buttersäure-Aldehyd-Ammoniak, bereitet auf die vorhin angegebene Weise, zeigt sich unter einem Mikroscope aus spitzen rhombischen Prismen bestehend. Aus der Lösung in Alkohol oder in Aether schiesst es in tafelförmigen Krystallen an, deren scharfen Kanten abgestumpft sind. In der Luft und im feuchten Zustande wird es braun. In der Wärme schmilzt es und in noch höherer Temperatur fängt die geschmol-

zene Masse an zu sieden, worauf sich Tropfen an den kälteren Stellen condensiren, welche bald nachher erstarren. Kalilauge entwickelt daraus in der Kälte kein Ammoniak. Seine Zusammensetzung kann nicht ohne Annahme eines Gehalts an Krystallwasser erklärt werden, so dass sie demnach durch die Formel $C^8H^6O^2 + NH^3 + 10\dot{H}$ ausgedrückt wird, indem die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
C^8	26,74	26,64	26,81
H^{21}	11,84	11,90	11,73
N	7,69	7,94	7,82
O^{12}	—	—	53,64.

Ganz in der Kürze erwähnt Guckelberger eines Versuchs, bei dem er Schwefelwasserstoff in die Ammoniakverbindung des Buttersäure-Aldehyds leitete und dann das Product mit Aether behandelte, welcher einen Schwefel-haltigen ölartigen Körper auszog, der beim Behandeln mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung bildete, und welcher also die Eigenschaften einer Basis zu besitzen scheint.

A. d. Bei der zuletzt über freiem Feuer fortgesetzten Destillation ging eine Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser war, und welche nach dem Behandeln mit Chlorcalcium rectificirt wurde. Was hierbei zwischen + 180 bis + 183° abdestillirte, wurde für sich aufgesammelt und untersucht. Es war eine fast farblose dünnflüssige Flüssigkeit, brach stark das Licht und hatte 1,038 specif. Gewicht bei + 15°. Bei der Analyse stellte es sich als Bittermandelöl heraus, und es besass auch dessen Geruch und übrigen Eigenschaften.

Beim Zutritt der Luft setzte dieses Bittermandelöl allmälig eine weisse krystallinische Substanz ab, wel-

che sowohl in Betreff ihrer Eigenschaften als auch ihrer Zusammensetzung sich als Benzoesäure herausstellte.

B. a. Der Theil des rohen Destillats, welcher schon oben erwähnt wurde, und welcher bei der Abdestillation der nicht sauren Producte in der Retorte mit Kalk verbunden zurückblieb, wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Abfiltriren des kohlensauren Kalks wurde die Natronlösung zur Krystallisation verdunstet, wobei zuerst *essigsaures Natron* daraus anschoss und nach weiterer Concentration

B. b. *Ameisensaures Natron,* dessen Natur sowohl durch Analysen als auch durch Prüfung anderer Eigenschaften der Essigsäure und Ameisensäure bestimmt wurde. In Betreff des ameisensauren Natrons fand Guckelberger, dass dieses Salz, worin gewöhnlich der Gehalt an Krystallwasser zu 2 Atomen angegeben wird, auch mit 6 Atomen angeschossen erhalten werden kann, wenn man die Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es bildet dann feine, seideglänzende Nadeln, welche in der Luft leicht zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern.

B. c. Die Mutterlauge, aus welcher dann nach noch weiterem Verdunsten kein essigsaures und ameisensaures Natron mehr anschoss, wurde mit einem Gemisch von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser vermischt. Nach einiger Zeit war schwefelsaures Natron angeschossen und oben auf der Flüssigkeit ein braunes Oel abgeschieden, welches mittelst einer Pipette abgenommen und wiederholt mit seiner gleichen Volummenge Wassers geschüttelt wurde, um die in dem Wasser leichter lösliche Buttersäure aus der Valeriansäure auszuziehen,

welche beiden Säuren schon durch den Geruch darin erkannt werden konnten. Das Waschwasser und die Wasserlösung über den Glaubersalz-Krystallen wurden mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne verdunstet und die trockne Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, welches, wie eine Rectification auswies, aus zwei Körpern bestand, nämlich einem, der zwischen + 130° und 140° überging, und welcher sich bei genauerer Prüfung seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften als *Metacetonsäure* herausstellte, und

B. d. Einem anderen Körper, welcher zwischen + 160° und 165° abdestillirte, und welcher sich bei genauerer Untersuchung als *Buttersäure* erwies.

B. e. Das braun gefärbte Oel (B. c.) wurde ebenfalls der Destillation unterworfen, wobei ein farbloses Liquidum überging, welches einen unangenehmen und den Fettsäuren ähnlichen Geruch hatte. Am Ende der Destillation ging eine Masse über, welche krystallinisch erstarrte und welche sich als *Benzoesäure* zu erkennen gab. Was vor dieser Benzoesäure überdestillirte, wurde

B. f. mit dem Theil zusammengegossen, welcher nach dem Abscheiden der Metacetonsäure und Buttersäure übrig blieb, und welcher in höherer Temperatur als + 165° siedete. Nach dem Sättigen dieser ölartigen und in Wasser theilweise gelösten Säure mit Barytwasser und Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure schossen Salze von mehreren Säuren daraus an. Das Krystallisirende bestand nämlich aus halbkugeligen Drüsen von der Grösse einer Erbse, gemengt mit isolirten prismatischen Krystallen, deren Oberfläche trübe war und verwittert aussah. Ausser-

dem zeigte sich ein noch mehr grobkrystallinisches Pulver, welches in Wasser schwerer löslich zu sein schien, wie jene Drüsen. Nach den damit angestellten theils quantitativen Bestimmungen und theils anderen Prüfungen zeigte es sich, dass die darin enthaltenen Säuren *Capronsäure*, *Buttersäure* und *Valeriansäure* waren.

Darauf destillirte Guckelberger 1 Theil Casein mit 2 Theilen saurem chromsaurem Kali, 3 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser. Das erhaltene Destillat zeigte beim Behandeln mit einem Eisenoxydulsalz einen bedeutenden Gehalt an *Cyanwasserstoffsäure*. Es wurde über Kreide rectificirt und das Oel, welches dabei überdestillirte, war ein Gemisch von drei Körpern, welche durch Rectification bei ungleichen Temperaturen getrennt erhalten wurden. Der eine davon ging nämlich bei + 90° über, der zweite zwischen + 90° und + 120°, und der dritte zwischen + 120° bis + 140°.

Die Flüssigkeit, welche zuerst überging, hatte in Gasform ein specif. Gewicht von 2,069 und eine procentische Zusammensetzung von:

	Gefunden		Berechnet
C^6	61,95	61,82	62,06
H^{12}	10,47	10,49	10,34
O^2	27,58	27,69	27,70.

Sie enthielt keinen Stickstoff, kochte für sich nach der Reinigung zwischen + 55° bis 60°, und sie ist also mit der Verbindung identisch, welche vorhin als der Aldehyd der Metacetonsäure, $= C^6H^{12}O^2$ beschrieben worden ist.

Die Portion, welche zwischen + 120° bis 140° überdestillirte, und welche nach wiederholter Rectification einen Siedepunkt von 125° bis 128° zeigte,

hatte 0,813 specif. Gewicht bei + 15°, und einen aromatischen, bitteren und brennenden Geschmack. Sie war farblos und sehr beweglich, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bedurfte ihre 4fache Volummenge Wassers, um aufgelöst zu werden. Sie verbrannte mit weisser nicht russender Flamme. Beim Erwärmen mit kaustischem Kali entwickelte sie Ammoniak, und wurde darauf Schwefelsäure zu dieser Kaliflüssigkeit gesetzt und das Gemisch der Destillation unterworfen; so gingen sauer reagirende und nach Valeriansäure riechende Oeltropfen über. Bei der Analyse zeigte sie sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	71,81	71,90	72,28
H^9	10,83	10,94	10,84
N	16,79	—	16,86.

Sie ist also sowohl in Betreff ihrer Zusammensetzung als auch in Rücksicht auf ihre Eigenschaften identisch mit dem von Schlieper entdeckten *Valeronitril* = $C^{10}H^9N$. Damit stimmte auch das gefundene specif. Gewicht dieses Körpers in Gasform überein, welches = 2,892 war, während das berechnete = 2,877 ist. Ausserdem wurde dieses auch durch Zersetzung des Körpers mit Schwefelsäure geprüft, wobei schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet wurde, während eine Säure überdestillirte, deren Silbersalz denselben Gehalt an Silber zeigte, wie valeriansaures Silberoxyd.

Die von dem Kalk gebundenen Säuren, welche durch die Destillation des Caseins mit $\dot{K}\ddot{C}r^2$ und Schwefelsäure gebildet worden waren, wurden ähnlich behandelt, wie im Vorhergehenden zur Trennung der Säuren angegeben worden ist, welche bei der Behandlung des Caseins mit Braunstein und Schwefel-

säure hervorgebracht werden. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass sie von Cyanwasserstoffsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoesäure, Metacetonsäure und Capronsäure (?) ausgemacht werden.

Bei der zersetzenden Destillation von Albumin, Fibrin und Leim mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bekam Guckelberger solche Destillations-Producte, dass sie in qualitativer Hinsicht mit den oben für Casein angeführten übereinstimmen; so dass kein anderer Unterschied dabei stattfindet, als dass sie in einem ungleichen relativen Verhältnisse daraus hervorgebracht werden. Das Casein gibt am wenigsten von dem Aldehyd der Essigsäure, darauf folgen Albumin und Fibrin, und der Leim gibt davon am meisten. Dagegen gibt Leim die grösste Quantität Ameisensäure. Casein producirt die grösste Quantität von Bittermandelöl und von Benzoesäure, wovon Leim die geringste Menge liefert. Fibrin gibt am meisten Buttersäure und das Aldehyd der Buttersäure, und Leim liefert am wenigsten davon. Casein und Albumin bringen die geringste Menge von Valeriansäure hervor, während Leim davon die grösste Quantität liefert.

Diese Zersetzungsversuche der hier angeführten vier Stoffe, in Betreff welcher es unläugbar von grosser Wichtigkeit sein würde, sie unter ungleichen Umständen zu wiederholen, und überhaupt die Producte dabei quantitativ zu bestimmen, beweisen die wahrscheinliche Verschiedenheit zwischen Casein, Albumin und Fibrin, so wie auch dass die Körper, welche bis jetzt unter dem Namen Proteinverbindungen zusammengefasst werden, nichts anderes sind als

gepaarte Stoffe zwischen mehreren anderen Verbindungen. Dass unter den verschiedenen Paarlingen in den Proteinverbindungen etwas qualitatives Gemeinschaftliches stattfindet, scheint man ebenfalls anzunehmen berechtigt zu sein. Aber es ist eben so klar, dass uns die Paarlings-Constituenten der proteinartigen Körper und die wechselseitigen quantitativen Verhältnisse derselben darin noch verborgene Umstände sind. Dass wir hier von den Nahrungsstoffen der Thiere ausgehen, Milchzucker und Fett als solche vermuthen, hilft uns wenig weiter, so lange keine Beweise dafür vorgelegt werden können. Dass aber sowohl Stickstoff-haltige als auch Stickstoff-freie Paarlinge darin enthalten sind, scheint aus der ungleichen Beschaffenheit der Zersetzungs-Producte zu folgen. Es wird auch Interesse darbieten, vollkommen dieselben Untersuchungen mit den proteinartigen Bestandtheilen der Pflanzen anzustellen, indem man Grund haben dürfte zu vermuthen, dass die Paarlinge darin in einer einfacheren Form enthalten sind und sich leichter spalten lassen müssen. In dem thierischen Leben können nämlich neue Umstände eingetreten sein, und die von Liebig auf eine so schöne Weise im Fleisch entdeckten Bestandtheile (S. 515) können dabei solche Rollen, welche sonst die Erforschung des Leitfadens verwickelter machen, spielen.

